JUL 14 1921

1920/21. No. 13—15.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

NEUE FOLGE, BAND 102.

ERSTES BIS DRITTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für Band 102 ℳ 50.—.
Nach dem Auslande in der Währung des betr. Landes.

Ausgegeben im April 1921.

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und A. Berndt: Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Benzol- und p-Toluolsulfonderivate der Essigsäure, des Essigsäureäthylesters, des Acetonitrils und des Acetamids . 1

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese des Pikamars 36

F. Mauthner: Über Allylderivate des Resorcins und Hydrochinons . . 41

Aus den chemischen Instituten der Landwirtschaftl. Hochschule Berlin und der Universität Greifswald.

Jakob Meisenheimer und Bruno Wieger: Über N-Vinylbenzimidazol 45

Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.

W. König und O. Treichel: Zur Frage der Konstitution der Cyanine 63

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

Seite

1

36

41

45

63

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 210.

LEIPZIG, 1921.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

BAND 102.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1921.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16, senden.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt

zu Band 102.

(Neue Folge.)

Erstes bis drittes Heft.

(April 1921.)

Seite

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und A. Berndt: Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Benzol- und p-Toluolsulfonderivate der Essigsäure, des Essigsäureäthylesters, des Acetonitrils und des Acetamids 1

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese des Pikamars 36

F. Mauthner: Über Allylderivate des Resorcins und Hydrochinons 41

Jakob Meisenheimer und Bruno Wieger: Über N-Vinylbenzimidazol 45

Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschulen Dresden.

W. König und O. Treichel: Zur Frage der Konstitution der Cyanine 63

Viertes bis siebentes Heft.

(Juni 1921.)

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

158. Theodor Curtius und Friedrich Wilhelm Haas: Das Hydrazid und Azid der Benzylsulfonsäure . . 85

159. Ernst Müller und Leonhard Herrdegen: Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Nitrile . 113

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Hartwig Franzen und Erwin Engel: Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 6. Mitteilung: Über die Nitrierung von substituierten Acetaniliden 156

Hartwig Franzen und Fritz Helwert: Über die Witt-Utermannsche Methode zur Trennung von o- und p-Nitroacetanilid 187

E. Salkowski: Über die Einwirkung von alkalisiertem Wasserstoffsuperoxyd auf Silberlösung und das Verhalten von Silber zu verdünnter Schwefelsäure 194

Achtes bis zehntes Heft.

(Juli 1921.)

Walther Dilthey: Über arylierte Pyridine und ihre Beziehungen zu den entsprechenden Pyryliumverbindungen. II. (Mitbearbeitet von G. Bauriedel, B. Burger, G. Geisselbrecht, F. von Ibach, F. Kiefer, A. Seeger, O. Simon, R. Taucher, J. Winkler) 209

A. Heiduschka und A. Steinruck: Beiträge zur Chemie des Fettes von Caballus equus 241

E. Bamberger: Bemerkungen zur Umlagerung gewisser aromatischer Verbindungen 267

Alexander St. Pfau: Die quantitative Bestimmung des Citronellols mittels der Formylierungsmethode . . . 276

D. Balarew: Über die Zusammenstellung der Molekularvolumen der Oxyde im periodischen System 283

Seite

Hans Meyer und Alice Hofmann-Meyer: Über Pyrokondensationen in der Pyridinreihe 287

L. Smith: Über die Wirksamkeit einiger Fraktionsaufsätze bei Destillationen im Vakuum. Einige Laboratoriumsaufzeichnungen 295

Elftes und zwölftes Heft.

(Oktober 1921.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

160. E. Knoevenagel(†) und G. Oelbermann: Untersuchungen aus der Citralreihe. Zur optischen Konstitutionsbestimmung von Verbindungen der Citralreihe. (Hierzu Tafel I) 305

Alfred Eckert und Gertrud Endler: Einige Derivate des 2-Methylanthrachinons 332

A. Eckert und F. Seidel: Über die Austauschfähigkeit von Halogen in halogensubstituierten Phtalsäuren 338

Alfred Eckert: Über Octochloranthrachinon 361

Alfred Eckert: Notiz über Pentabrombenzol 362

Wilhelm Steinkopf und Gustav Schwen: Über die Darstellung von Brommethyl 363

Autorenregister 365

Sachregister 368

Formelregister 379

Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Benzol- und p-Toluolsulfonderivate der Essigsäure, des Essigsäureäthylesters, des Acetonitrils und des Acetamids;

von

J. Tröger und **A. Berndt.**

[Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 28. Januar 1921).

Wie aus zahlreichen Mitteilungen zu ersehen, die der eine von uns mit verschiedenen Mitarbeitern über die außergewöhnliche Reaktionsfähigkeit von Arylsulfonacetonitrilen, $RSO_2.CH_2.CN$, veröffentlicht hat, ist es in diesen Verbindungen hauptsächlich die Methylengruppe, die zu vielfachen Reaktionen Veranlassung gibt. Nach dem sehr umfangreichen Material, das sich in der Literatur über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Methylenverbindungen mit beweglichen Wasserstoffatomen vorfindet, muß man annehmen, daß die durch Umsetzung jener Nitrile mit Diazoniumsalzen entstehenden Reaktionsprodukte als Hydrazone $RSO_2C(N.NHR)CN$ und nicht als wahre Azoverbindungen aufzufassen sind. Für diesen Hydrazoncharakter spricht die Salzbildung, die sich in sehr vielen Fällen durch gelindes Erwärmen mit 5 prozent. wäßrigem Ätzalkali erreichen läßt und meist zu gut krystallisierenden Alkalisalzen führt, aus denen sich durch Umsetzung mit Schwermetallsalzen auch Hydrazonsalze von Schwermetallen bereiten lassen. Gelingt es, Alkalisalze in der beschriebenen Weise darzustellen, so reagieren deren wäßrige Lösungen neutral, die Salze sind auch in Gegenwart von überschüssigem

Ätzalkali beim Kochen beständig, und das CN-Radikal wird ohne weiteres nicht angegriffen. Nicht in allen Fällen kann man aber solche Alkalihydrazonsalze in fester Form aus wäßriger Lösung erhalten, während ihre Isolierung bei Ausschluß von Wasser gelingt. Löst man die nach der zweiten Methode erzielten Salze in Wasser, so werden sie mehr oder weniger stark hydrolytisch gespalten. Wodurch diese geringere Beständigkeit solcher Salze bedingt ist, läßt sich bisher nicht beantworten, denn von drei isomeren Hydrazonen (o-, m-, p-) kann das eine Isomere beständige Salze bilden, während bei den anderen Isomeren das Gegenteil der Fall ist. Wie oben erwähnt, setzt in den aus Arylsulfonacetonitril und Diazoniumsalz entstehenden Hydrazonen die intakt gebliebene CN-Gruppe der Verseifung einen großen Widerstand entgegen. Derartige Fälle sind schon wiederholt festgestellt worden. So beobachtete A. W. Hofmann[1]), daß Tetramethylbenzonitril mit Salzsäure bei 200° unter Druck nicht verseift, bei 250° aber tiefergehend zersetzt wird. Nach V. Meyer[2]) ist Triphenylacetonitril mit Eisessig und Salzsäure schwierig, aber genügend verseifbar. Zuweilen gelingt die Verseifung nur bis zum Amid, so z. B., wenn man das Nitril der Triphenylacrylsäure mit alkoholischer Kalilauge erhitzt. Eine weitere Verseifung des $CONH_2$ zu COOH ist dann nach der Methode von L. Bouveault[3]) möglich. Nachdem also, wie oben erwähnt, bei der Verseifung der Nitrile $RSO_2.C(N.NHR)CN$ sich große Schwierigkeiten ergaben, wurde die Darstellung der Carbonsäure, $RSO_2.C(N.NHR)COOH$, auf anderem Wege versucht. Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung von Diazoniumsalz auf Arylsulfonessigester, Arylsulfonacetamid und Arylsulfonessigsäure studiert. Während bei den Arylsulfonacetonitrilen die Einwirkung von Diazoniumsalz sowohl eintritt, wenn man letzteres auf die Lösung des Nitrils in wäßriger Lauge oder auf die alkoholische Lösung des Nitrils in Gegenwart einer gesättigten wäßrigen Natriumacetatlösung einwirken läßt, ist die zweite Methode bei dem Arylsulfonessigester nicht in der angedeuteten Form anwendbar, und die erste Methode scheitert an der Un-

[1]) Ber. 17, 1914. [2]) Ber. 28, 3199.
[3]) Bull. soc. chim. [3] 9, 368.

löslichkeit des genannten Esters in wäßriger Lauge. Glatt erfolgt hingegen eine Umsetzung zwischen Ester und Diazoniumsalz, wenn man nach Zusatz der wäßrigen Diazoniumsalzlösung zur alkoholischen Lösung des Esters durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge die freie oder bei der Umsetzung freiwerdende Mineralsäure bindet. Zum Unterschied vom Acetessigester, bei dem man bei Einwirkung von 2 oder mehr Molekülen Diazoniumsalz in Gegenwart von freiem Alkali zu Verbindungen der allgemeinen Formel $RN_2C(N.NHR)COOC_2H_5$ gelangt, ist in dem Arylsulfonessigester die RSO_2-Gruppe durch einen Azorest nicht ersetzbar, und man erhält nur Verbindungen der allgemeinen Formel $RSO_2.C(N.NHR)COOC_2H_5$. Die Arylsulfongruppe verhält sich hierbei analog wie die Benzoylgruppe im Benzoylessigester, denn auch bei letzterem ist das Benzoylradikal nicht ersetzbar, und man gelangt immer nur zu Verbindungen $C_6H_5CO.C(N.NHC_6H_5)COOC_2H_5$, wenn man 1 bis 3 Moleküle Diazoniumsalz mit dem genannten Ester in Reaktion bringt. Die Benzoylgruppe bleibt auch fest gebunden, wenn man 1—3 Moleküle Diazoniumsalz auf freie Benzoylessigsäure in essigsaurer oder alkalihaltiger Lösung einwirken läßt. Nicht unberührt bleibt hingegen die COOH-Gruppe bei der Acetessigsäure, Benzoylessigsäure und Arylsulfonessigsäure unter den zuletzt geschilderten Bedingungen in Gegenwart von Alkali und gibt dann Veranlassung zur Bildung sog. Formazylverbindungen. Es ist anzunehmen, daß es sich in den aus Arylsulfonessigester und Diazoniumsalz entstehenden Reaktionsprodukten um Hydrazone handelt, wenngleich hierfür bisher ein experimenteller Beweis noch nicht erbracht ist. In wäßrigem Alkali sind diese Verbindungen allerdings unter Salzbildung nicht löslich, doch gelingt die letztere bei Ausschluß von Wasser, ein Verhalten, das auch bei einigen Arylsulfonacetonitrilderivaten beobachtet worden ist. Die leichte Bildungsfähigkeit und bisweilen auch große Beständigkeit der von Arylsulfonacetonitrilderivaten sich ableitenden Alkalisalze scheint für den elektronegativeren Charakter der CN-Gruppe im Vergleich zur $COOC_2H_5$-Gruppe zu sprechen. Auch die aus Arylsulfonacetamiden und Diazoniumsalz entstehenden Reaktionsprodukte, die Arylsulfon-, Hydrazon- und $CONH_2$-Rest enthalten, sind ebenfalls nur bei Ausschluß von Wasser zur

Salzbildung befähigt. Auffallend ist, daß die Umsetzung zwischen den Arylsulfonacetamiden und Diazoniumsalz in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat glatt erfolgt, und daß Ersatz des Natriumacetats durch Ätznatron ganz andere Produkte liefert. Anfangs lag die Vermutung nahe, daß bei Ätzalkali Formazylverbindungen unter Ersatz der $CONH_2$-Gruppe gegen einen Azorest entstanden seien. Diese Vermutung hat sich aber als falsch erwiesen, denn die genannten Produkte haben dieselbe unitäre Zusammensetzung wie diejenigen Verbindungen, die aus den gleichen Komponenten in essigsaurer Lösung gebildet werden: Vielleicht liegen Verbindungen vor, bei denen eine Kupplung des Diazorestes am NH_2 der $CONH_2$-Gruppe erfolgt ist, da Benzolsulfonamid mit Diazoniumsalz in ähnlicher Weise zu reagieren vermag. Zur Aufklärung der Konstitution dieser Verbindungen konnte vorläufig noch nicht geschritten werden. Da auch Verseifungsversuche von Reaktionsprodukten, die aus Diazoniumsalzen einerseits und Arylsulfonessigester bzw. Arylsulfonacetamid andererseits erhalten sind, mancherlei experimentelle Schwierigkeiten boten und zu faßbaren Produkten in bemerkenswerter Menge bisher nicht geführt haben, so ist schließlich noch die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Arylsulfonessigsäuren, von der oben schon die Rede war, studiert worden. Arbeitet man hierbei nach der oben erwähnten Acetatmethode, so erfolgt erst nach sehr langem Stehen eine Umsetzung unter starker Gasentwicklung. Es handelt sich um ein schwefelfreies Reaktionsprodukt, und dasselbe Produkt erhält man, ob man von der Benzol- oder p-Toluolsulfonessigsäure ausgeht. Auch hier ist die Frage nach der Konstitution der entstandenen Verbindung noch offen, nur so viel steht fest, daß eine Formazylverbindung nicht vorliegt. Solche entstehen aber, wenn man auf die alkoholische Lösung der Arylsulfonessigsäure Diazoniumsalz reagieren läßt, und die Mineralsäure des letzteren mittels Alkali bindet. Diese Formazylverbindungen von der allgemeinen Formel $RSO_2 . C(N . NHR)N : NR$ sind intensiv farbige Verbindungen, die meist in guter Ausbeute entstehen, aber schwierig zu reinigen sind. Nur bei den von der Benzolsulfonessigsäure sich ableitenden Formazylverbindungen ist es in zwei Fällen gelungen, die Reaktionsprodukte durch Umkrystallisieren zu

reinigen und so zu einheitlichen chemischen Individuen zu gelangen. Für die übrigen Produkte ließ sich entweder kein geeignetes Krystallisationsmittel finden oder das umkrystallisierte Produkt erwies sich als ein Gemisch. Ein solches Gemisch wäre denkbar, wenn neben der Formazylverbindung $RSO_2.C(N.NHR)(N_2R)$ eine Verbindung $RSO_2.CH(N.NHR)$ entstände, d. h. einmal Carboxyl durch den Azorest, einandermal durch H ersetzt wäre. Die Bildung der oben genannten Formazylverbindungen bot wenig oder keine Aussicht, daß man durch Verseifung der in dieser Arbeit beschriebenen Nitrile, Ester und Amide zu Hydrazonen von Arylsulfonessigsäuren würde gelangen können; aus diesem Grunde ist schließlich von weiteren Verseifungsversuchen Abstand genommen.

Um Platz zu sparen, wurden bei den im experimentellen Teil beschriebenen Verbindungen immer nur bei der ersten Substanz in jeder Gruppe die beiden möglichen Formulierungen durch Namen und Formel angegeben. Der Leser wird die Hydrazonformel bei den Homologen ohne Mühe ergänzen.

Experimenteller Teil.

Benzolsulfonbenzolazoacetonitril bzw. Phenylhydrazon des Benzolsulfonformylcyanids, $C_{14}H_{11}O_2N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_5)CN$ bzw. $C_6H_5SO_2C(N.NHC_6H_5)CN$. Man gibt zu dem in wäßriger Natronlauge gelösten Benzolsulfonacetonitril unter Eiskühlung die äquivalente Menge Benzoldiazoniumchloridlösung und säuert mit Essigsäure an, um das in Natronlauge lösliche Reaktionsprodukt völlig zur Abscheidung zu bringen. Gereinigt wird das anfangs etwas klebrig sich ausscheidende Reaktionsprodukt durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Man gewinnt es so in goldgelben, prismatischen Nadeln vom Schmp. 160°. In etwas besserer Ausbeute und auch in reinerem Zustande gewinnt man diese Verbindung, wenn man die von Bülow beim Acetessigester benutzte Methode anwendet, d. h. die Diazoniumsalzlösung auf die alkoholische Lösung des Nitrils in Gegenwart einer konzentrierten wäßrigen Natriumacetatlösung einwirken läßt. Das erhaltene Produkt ist in diesem Falle nicht klebrig, sondern mikrokrystallinisch.

I. 0,1140 g gaben 0,2454 g CO_2 und 0,0376 g H_2O.
II. 0,1442 g gaben 18 ccm N bei 14° und 756 mm.
III. 0,1610 g gaben 0,1300 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
C	58,95	58,72	—	— %
H	3,86	3,68	—	— „
N	14,74	—	14,8	— „
S	11,23	—	—	11,09 „ .

In Wasser ist diese Verbindung unlöslich, in Alkohol löslich, aus Alkalicarbonat macht sie CO_2, aus Alkaliacetat Essigsäure frei, von warmem Ammoniak und Ätzalkali wird sie gelöst. In hohem Maße ist diese Verbindung zur Salzbildung befähigt, so daß gerade bei ihr die Fähigkeit, Salze zu bilden, unmöglich zu übersehen war; ein Umstand, der sich bei den analogen Verbindungen nicht immer in derselben auffälligen Weise bemerkbar macht. Das Natriumsalz drängt sich einem förmlich auf, man kann die Bedingungen zu seiner Darstellung einhalten wie man will, man gelangt ohne große Mühe zu diesem vorzüglich krystallisierenden Salze. Am besten löst man zur Bereitung des Natriumsalzes die obige Verbindung in wäßriger 5 prozent. NaOH durch gelindes Erwärmen. Beim Erkalten scheidet sich das Na-Salz in gelben quadratischen Blättchen ab. Auch mit kalter NaOH geht die obige Azoverbindung in Lösung und scheidet nach kurzer Zeit das Salz aus, das scheinbar durch den Überschuß von Lauge ausgesalzen wird, da das Salz in reinem Wasser relativ leicht löslich ist. Sein Krystallwasser verliert es bei 105°, bei höherem Erhitzen erfolgt Zersetzung.

Natriumsalz, $C_{14}H_{10}O_2N_3SNa + 2H_2O$, gelbe, quadratische Blättchen, die wäßrige Lösung reagiert neutral.

I. 0,1240 g Salz verloren bei 105° an H_2O 0,0128 g.
II. 0,1716 g Salz verloren 0,0178 g H_2O.
III. 0,0516 g Salz verloren 0,0054 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
H_2O	10,50	10,32	10,37	10,46 %.

Die Na-Bestimmung wurde am H_2O-haltigen Salze ausgeführt.

I. 0,0728 g lufttrockenes Salz gaben 0,0152 g Na_2SO_4.
II. 0,2426 g gaben 0,0504 g Na_2SO_4.
III. 0,0516 g gaben 0,0106 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
Na	6,70	6,76	6,73	6,65 % .

Ein Versuch, ob die Pseudosäure in zwei isomeren Modifikationen auftreten könne, hatte ein negatives Ergebnis, da sowohl CO_2 als auch Mineralsäure das Na-Salz unter Bildung des Ausgangsmaterials zerlegt.

Kaliumsalz, $C_{14}H_{10}O_2N_3SK$, analog dem Na-Salz mit 5 prozent. KOH in Form hellgelber, wetzsteinförmiger Schüppchen, die oft zu Sternen zusammengelagert sind, erhalten.

I. 0,1382 g Salz verloren 0,0072 g H_2O u. gaben 0,0350 g K_2SO_4.
II. 0,1386 g Salz verloren 0,0068 g H_2O.
III. 0,1324 g Salz verloren 0,0064 g H_2O.
IV. 0,1198 g Salz gaben 0,0304 g K_2SO_4.
V. 0,1158 g Salz gaben 0,0300 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
H_2O	5,28	5,21	4,91	4,83	—	— %
K	11,46	11,37	—	—	11,39	11,63 „ .

Bleisalz, $(C_{14}H_{10}O_2N_3S)_2Pb$, entsteht als eigelber, amorpher Niederschlag aus Na-Salz und Bleiacetat.

0,1494 g Salz gaben 0,0586 g $PbSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	26,79	26,8 % .

Silbersalz, $C_{14}H_{10}O_2N_3SAg$, hellgelb, amorph, analog dem Bleisalz bereitet.

0,0814 g Salz gaben 0,0222 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	27,53	27,27 % .

Benzolsulfon-m-toluolazoacetonitril, $C_{15}H_{13}O_2N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_7H_7)CN$. Zur Gewinnung sind beide Wege geeignet, man läßt die m-Toluoldiazoniumsalzlösung entweder auf die Lösung des Benzolsulfonacetonitrils in Natronlauge oder auf die alkoholische Lösung in Gegenwart von Natriumacetat einwirken. Ausbeute und Reinheit der Verbindung ist auf dem zweiten Wege größer. Aus Alkohol erhält man die Verbindung in derben, dunkelroten Nadeln vom Schmp. 153—154°.

I. 0,1284 g gaben 0,2832 g CO_2 und 0,0528 g H_2O.
II. 0,2062 g gaben 0,1620 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	60,20	60,15	— %
H	4,35	4,60	— „
S	10,70	—	10,78 „ .

Natriumsalz, $C_{15}H_{12}O_2N_3SNa + 2H_2O$, hellbraune, quadratische Schüppchen. Auch von diesem Salz ausgehend, ließen sich Isomere vom obigen Hydrazon nicht erlangen.

0,1320 g Salz verloren 0,0142 g H_2O und gaben 0,0270 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	10,08	10,70 %
Na	6,44	6,62 „ .

Kaliumsalz, $C_{15}H_{12}O_2N_3SK$. Die Darstellung dieses Salzes gelang mit 2—15 prozent. wäßriger Kalilauge nicht. Als eigelbe amorphe Fällung erhält man dasselbe, wenn man das obige Hydrazon mit der für 1 K berechneten Menge Kaliumäthylat in Lösung bringt und das Salz durch Äther abscheidet. In kaltem Wasser löst sich das Salz mit stark alkalischer Reaktion anfangs klar, doch trübt sich die Lösung bereits nach einigem Stehen unter Abscheidung des Ausgangsmaterials.

0,1240 g Salz gaben 0,0310 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	11,60	11,22 % .

Bleisalz, $(C_{15}H_{12}O_2N_3S)_2Pb$, hellgelber, amorpher Niederschlag.

0,1214 g gaben 0,0542 g $PbSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	25,79	25,43 % .

Silbersalz, $C_{15}H_{12}O_2N_3SAg$, aus dem Na-Salze mit $AgNO_3$ als grünlichgelbe, amorphe Fällung erhalten.

0,1338 g gaben 0,0348 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	26,58	26,01 % .

Benzolsulfon-o-toluolazoacetonitril, $C_{15}H_{13}O_2N_3S$, analog der m-Verbindung erhalten, am besten nach der Acetatmethode. Gelbe bzw. braunrote Schuppen, aus Alkohol, Schmp. 154°.

0,1443 g gaben 17,5 ccm N bei 8° und 762 mm.
0,1146 g gaben 0,0856 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,37	14,77 %
S	10,71	10,27 „ .

Kalium- und Natriumsalz sind bei dieser Verbindung nur bei Ausschluß von Wasser in der oben beschriebenen Weise erhältlich. Da die Alkalisalze durch Wasser hydrolytisch gespalten werden, konnte ein Blei- oder Ag-Salz nicht in reinem Zustande dargestellt werden.

Natriumsalz, $C_{15}H_{12}O_2N_3SNa$, ledergelb bis schmutzig fleischfarben, amorph.

0,0984 g gaben 0,0214 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	7,17	7,04 %.

Kaliumsalz, $C_{15}H_{12}O_2N_3SK$, kanariengelbe Kryställchen.

0,1178 g gaben 0,0296 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	11,60	11,28 %.

Benzolsulfon-p-toluolazoacetonitril, $C_{15}H_{13}O_2N_3S$. Diese Verbindung wird analog dem o- und m-Isomeren nach beiden Methoden erhalten und bildet nach dem Krystallisieren aus Alkohol schöne ziegelrote, derbe, prismatische Nadeln vom Schmp 172°. Über die Alkalisalze sind auch bei dieser Verbindung isomere Modifikationen nicht zu erhalten.

0,1426 g gaben 0,3128 g CO_2 und 0,0572 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,20	59,82 %
H	4,35	4,49 „ .

Natriumsalz, $C_{15}H_{12}O_2N_3SNa + 2H_2O$, wird mit 15 prozentiger wäßriger NaOH in glänzenden, goldgelben quadratischen Kryställchen erhalten. Die wäßrige Lösung zeigt neutrale Reaktion.

0,1214 g verloren 0,0126 g H_2O und gaben 0,0230 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	10,08	10,38 %
Na	6,49	6,14 „ .

Kaliumsalz, $C_{15}H_{12}O_2N_3SK$, entsteht nur bei Ausschluß von Wasser, citronengelbe, amorphe Fällung. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch.

0,1324 g gaben 0,0336 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	11,60	11,39 %.

Bleisalz, $(C_{15}H_{12}O_2N_3S)_2Pb$, ockergelber, amorpher Niederschlag.

0,1316 g gaben 0,0488 g $PbSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	25,79	25,33 %.

Silbersalz, $C_{15}H_{12}O_2N_3SAg$, hellgelbe, amorphe Fällung.

0,1104 g gaben 0,0292 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	26,58	26,45 %.

Benzolsulfon-o-methoxybenzolazoacetonitril, $C_{15}H_{13}O_3N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_4OCH_3)CN$. Ist unter Anwendung von diazotiertem o-Anisidin nach beiden Methoden zu erhalten. Kleine rostbraune Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 165°.

0,1264 g gaben 14 ccm N bei 15° und 764 mm.
0,1374 g gaben 0,1028 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,33	13,20 %
S	10,39	10,28 „ .

Natriumsalz, $C_{15}H_{12}O_3N_3SNa$, mit 10 prozent. wäßriger NaOH in feinen seidenglänzenden, hellbraunen Nädelchen entstehend. Reagiert in wäßriger Lösung neutral, ist wasserfrei.

0,0706 g gaben 0,0142 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	6,83	6,51 %.

Aus dem Natriumsalze konnten isomere Formen des Hydrazons nicht gewonnen werden.

Kaliumsalz, $C_{15}H_{12}O_3N_3SK$, nur bei Ausschluß von Wasser zu erhalten. Orangegelbe amorphe Fällung, deren wäßrige Lösung stark alkalisch reagiert.

0,1172 g gaben 0,0282 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	11,07	10,80 %.

Bleisalz, $(C_{15}H_{12}O_3N_3S)_2Pb$, grünlichgelbe, amorphe Fällung.

0,1362 g gaben 0,0486 g $PbSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	24,80	24,37 %.

Silbersalz, $C_{15}H_{12}O_3N_3SAg$, hellgelbe, amorphe Fällung.

0,1196 g gaben 0,0304 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	25,57	25,42 %.

Benzolsulfon-p-methoxybenzolazoacetonitril, $C_{15}H_{13}O_3N_3S$, nach beiden Methoden gewonnen, hellgelbe voluminöse kleine Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 159°.

0,0580 g gaben 0,1294 g CO_2 und 0,0234 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,14	57,09 %
H	4,13	4,41 „ .

Bei dieser Verbindung glückte die Darstellung der Alkalisalze nur bei Ausschluß von Wasser, die wäßrigen Lösungen reagieren stark alkalisch.

Natriumsalz, $C_{15}H_{12}O_3N_3SNa$, gelb, amorph.

0,1042 g gaben 0,0208 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	6,83	6,46 %.

Kaliumsalz, $C_{15}H_{12}O_3N_3SK$, gelb, amorph.

0,1036 g gaben 0,0254 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	11,07	11,0 %.

Benzolsulfon-as, m-xylolazoacetonitril, $C_{16}H_{15}O_2N_3S = C_6H_5SO_2CH[N_2C_6H_3(CH_3)_2]CN$, nach beiden Methoden, am besten nach der Acetatmethode, ausgehend von diazotiertem as, m-Xylidin, gewonnen. Braunrote, bei 164—165° schmelzende Blättchen (aus Alkohol).

0,1564 g gaben 0,3532 g CO_2 und 0,0698 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,34	61,59 %
H	4,79	4,99 „ .

Natriumsalz, $C_{16}H_{14}O_2N_2SNa$, mit 10 prozent. wäßriger Natronlauge in gelbbraunen, glänzenden, feinen Nädelchen erhalten, in Wasser leicht löslich; krystallwasserfrei.

0,1602 g gaben 0,0322 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	6,87	6,51 %.

Kaliumsalz, $C_{16}H_{14}O_2N_3SK$, nur bei Ausschluß von Wasser entstehend, braungelbe, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Fällung.

0,1164 g gaben 0,029 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	11,14	11,18 %.

Bleisalz, $(C_{16}H_{14}O_2N_3S)_2Pb$, dunkelgelb, amorph.

0,1348 g gaben 0,0486 g $PbSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	24,92	24,63 %.

Silbersalz, $C_{16}H_{14}O_2N_3SAg$, hellgelbes Pulver.

0,1042 g gaben 0,0268 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	25,70	25,72 %.

Benzolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetonitril, $C_{15}H_{13}O_3N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_4OC_2H_5)CN$, mittels diazotiertem Phenetidin nach beiden Methoden in schönen rubinroten Nadeln (aus Alkohol) erhalten, Schmp. 173°.

0,1026 g gaben 0,2184 g CO_2 und 0,0456 g H_2O.
0,1222 g gaben 0,0904 g $BaSO_4$, entspr. 10,15 % S.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,36	58,05 %
H	4,56	4,97 „
S	9,72	10,15 „ .

Natriumsalz, $C_{16}H_{14}O_3N_3SNa$, nur bei Ausschluß von Wasser zu erhalten, amorphe braune Fällung, in Wasser mit alkalischer Reaktion löslich.

0,1024 g gaben 0,0198 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	6,54	6,26 %.

Kaliumsalz, $C_{16}H_{14}O_3N_3SK + 2H_2O$, mit 5prozentiger Kalilauge gibt die obige Verbindung das Salz erst in öligem Zustande. Auf Wasserzusatz geht es in Lösung und krystallisiert dann in kaffeebraunen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

0,1194 g gaben 0,0106 g H_2O und 0,0261 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	8,93	8,88 %
K	9,7	9,81 „ .

Bleisalz, $(C_{16}H_{14}O_3N_3S)_2Pb$, aus dem Kaliumsalz als braungelbe, amorphe Fällung erhalten.

0,1246 g gaben 0,0436 g $PbSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	23,99	23,9 % .

Silbersalz, $C_{16}H_{14}O_3N_3SAg$, grünlichgelbes Pulver.

0,1172 g gaben 0,0286 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	24,75	24,41 % .

Im Anschluß an die Derivate des Benzolsulfonacetonitrils mögen hier diejenigen des p-Toluolsulfonacetonitrils noch angeführt sein. Im Gegensatz zu den Benzolverbindungen sind diese Toluolverbindungen durchweg von hellerer Färbung und bietet die Darstellung der Hydrazonsalze mehr Schwierigkeiten, ja in einzelnen Fällen ist nicht einmal bei Wasserausschluß ein Alkalisalz zu erhalten.

p-Toluolsulfonbenzolazoacetonitril, $C_{15}H_{13}O_2N_3S$ = $C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_5)CN$, aus p-Toluolsulfonacetonitril und Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung gewonnen. Goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 144°.

0,0756 g gaben 9 ccm N bei 11° und 758 mm.
0,1044 g gaben 0,0814 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,05	14,27 %
S	10,70	10,71 „ .

Alkalisalze ließen sich nicht in fester Form bereiten, auch nicht bei Ausschluß von Wasser, vermutlich wegen ihrer Leichtlöslichkeit. Daß aber auch hier Salzbildung erfolgt, ergibt sich daraus, daß obige Verbindung in verdünnter Alkalilauge beim gelinden Erwärmen sich löst und eine solche Lösung auch bei starkem Verdünnen klar bleibt, beim Ansäuern aber die ursprüngliche Verbindung wieder entsteht.

p-Toluolsulfon-o-toluolazoacetonitril, $C_{16}H_{15}O_2N_3S$ = $C_7H_7SO_2CH(N_2C_7H_7)CN$, ist nach der Acetatmethode unter

Anwendung von o-Toluoldiazoniumchlorid und Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Weingeist in kleinen prismatischen, voluminösen, grüngelben Nadeln vom Schmp. 152° erhalten worden.

0,1428 g gaben 0,3202 g CO_2 und 0,0616 g H_2O.
0,0848 g gaben 9,4 ccm N bei 11° und 756 mm.
0,1242 g gaben 0,0976 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,34	61,17 %
H	4,79	4,83 „
N	13,42	13,25 „
S	10,22	10,13 „ .

Alkalisalze konnten auch bei dieser Verbindung nicht in fester Form erhalten werden. Das Kaliumsalz entstand mit wäßriger KOH nur als öliges Produkt. Auch Ausschluß von Wasser führte nicht zum Ziele.

p-Toluolsulfon-m-toluolazoacetonitril, $C_{16}H_{15}O_2N_3S$, wurde in alkalischer Lösung bereitet und durch Umkrystallisieren aus Alkohol in gelbbraunen, bei 135° schmelzenden Prismen erhalten.

0,0648 g gaben 7,2 ccm N bei 12° und 758 mm.
0,0994 g gaben 0,0732 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,42	13,27 %
S	10,22	10,11 „ .

Natriumsalz, $C_{16}H_{14}O_2N_3SNa + 2H_2O$, mit wäßriger NaOH in Form gelber, knollenartiger Gebilde, die aus haarfeinen Nadeln bestehen, erhalten.

0,1924 g verloren 0,0188 g H_2O und gaben 0,0378 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	9,70	9,77 %
Na	6,20	6,36 „ .

p-Toluolsulfon-p-toluolazoacetonitril, $C_{16}H_{15}O_2N_3S$. Nach der Acetatmethode trat in der Kälte nur eine gelbe Färbung der Reaktionsflüssigkeit ein, beim längeren Stehen erfolgte nur eine geringe Abscheidung des Reaktionsproduktes. Als dann die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt wurde, erfolgte die Abscheidung der neuen Verbindung in Form schöner gelber, prismatischer Nadeln vom Schmp. 154°. Zu

der gleichen Verbindung gelangt man, wenn man die Komponenten in alkalischer Lösung aufeinander einwirken läßt, das hierbei entstehende dunkelrote Öl durch Zufügen von Wasser in Lösung bringt, dann mit Essigsäure ansäuert und aus Alkohol krystallisiert.

0,1142 g des auf dem ersten Wege erhaltenen Produktes gaben 0,0844 g $BaSO_4$.

0,0644 g des auf dem zweiten Wege bereiteten Produktes gaben 7,2 ccm N bei 11° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,42	13,37 %
S	10,22	10,15 „ .

Natriumsalz, $C_{16}H_{14}O_2N_3SNa + 2H_2O$, das dunkelrote Öl, das bei der zweiten Darstellungsweise erhalten wird, ist das Na-Salz der obigen Verbindung. Beim Stehen geht es in dunkelrote Krystalle über. Um das Natriumsalz ganz rein zu erhalten, digeriert man das obige Hydrazon bei gelinder Wärme mit konzentrierter NaOH und gibt allmählich zu dem ölig abgeschiedenen Salze so viel Wasser, bis die ölige Abscheidung verschwindet, und auch beim Erkalten kein Öl mehr abgeschieden wird. Man gewinnt so nach einigem Stehen das Natriumsalz in Form von schönen kanariengelben, quadratischen Schüppchen.

0,2280 g verloren 0,0226 g H_2O und gaben 0,0432 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	9,70	9,9 %
Na	6,20	6,13 „ .

p-Toluolsulfon-o-methoxybenzolazoacetonitril, $C_{16}H_{15}O_3N_3S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_4OCH_3)CN$, am besten durch Kupplung in alkalischer Lösung erhalten. Gelbe prismatische Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 176°.

0,0626 g gaben 6,8 ccm N bei 12° und 757 mm.

0,1326 g gaben 0,0932 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,76	12,90 %
S	9,72	9,65 „ .

Natriumsalz, $C_{16}H_{14}O_3N_3SNa + 2H_2O$, dieses Salz scheidet sich erst ölig ab, das Öl verschwindet aber bei vorsichtigem Wasserzusatz, und eine solche Lösung scheidet dann

beim Stehen das Salz in Form eines aus feinen Nadeln bestehenden Krystallmagmas ab.

0,1386 g verloren 0,0136 g H_2O und gaben 0,0264 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	9,86	9,81 %
Na	5,93	6,16 „ .

p-Toluolsulfon-p-methoxybenzoazolacetonitril, $C_{16}H_{15}O_3N_3S$, analog der Orthoverbindung mittels diazotiertem p-Anisidin bereitet. Eigelbe, bei 145° schmelzende Schüppchen (aus Alkohol).

0,0884 g gaben 9,4 ccm N bei 12° und 757 mm.
0,0964 g gaben 0,0666 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,76	12,69 %
S	9,72	9,49 „ .

Das Natriumsalz konnte mit wäßriger NaOH nur in öligem Zustande erhalten werden, während die Darstellung des Kaliumsalzes mit mäßig konzentrierter Kalilauge gelingt. Die anfangs auftretenden öligen Abscheidungen bringt man durch vorsichtigen Wasserzusatz in Lösung. Beim Erkalten einer solchen Lösung scheidet sich dann das Salz in äußerst feinen gelben Nadeln ab.

Kaliumsalz, $C_{16}H_{14}O_3N_3SK + H_2O$, Darstellung und Eigenschaften siehe oben.

0,0632 g verloren 0,0030 g H_2O und gaben 0,0142 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	4,68	4,75 %
K	10,13	10,08 „ .

p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetonitril, $C_{17}H_{17}O_3N_3S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_4OC_2H_5)CN$, in alkalischer Lösung mit diazotiertem p-Phenetidin bereitet, eigelbe Prismen, aus Alkohol, Schmp. 143°.

0,0822 g gaben 8,4 ccm N bei 12° und 757 mm.
0,1026 g gaben 0,0694 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,24	12,19 %
S	9,33	9,29 „ .

Aus wäßriger Lösung schied sich das Na-Salz immer nur ölig, nicht fest ab. Auch bei Ausschluß von Wasser gelang es nicht, das Salz in fester Form zu erhalten.

p-Toluolsulfon-as, m-xylolazoacetonitril, $C_{17}H_{17}O_2N_3S$, wurde durch Kupplung in alkalischer Lösung mit diazotiertem as, m-Xylidin gewonnen. Hellgelbe Krystallschuppen, aus Alkohol, Schmp. 151°.

0,0744 g gaben 8 ccm N bei 12° und 757 mm.
0,1124 g gaben 0,0794 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,84	12,83 %
S	9,78	9,70 „ .

Die Alkalisalze dieses Hydrazons ließen sich weder in wäßriger Lösung, noch bei Ausschluß von Wasser in fester Form gewinnen.

Versuche, welche eine Verseifung der im vorstehenden beschriebenen Hydrazone hinsichtlich der in diesem enthaltenen CN-Gruppe bezweckten, haben zu einem positiven Ergebnis nicht geführt. Entweder wurde diese CN-Gruppe nicht angegriffen oder das Ausgangsmaterial wurde mehr oder weniger zerstört. So wurde z. B., als das aus p-Toluolsulfonacetonitril und p-Toluoldiazoniumsalz sich ergebende Produkt längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurde, das nicht angegriffene Ausgangsmaterial zurück erhalten. Ein anderer Versuch, bei dem Benzolsulfon-o-toluolazoacetonitril 50 Stunden mit 20 prozent. alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt wurde, ließ keine Verseifung der Cyangruppe erkennen. Als dasselbe Nitril 50 Stunden mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure (3 : 2) am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt wurde, konnte gleichfalls eine Verseifung nicht nachgewiesen werden. Ebenfalls negativ verlief 50 stündiges Erhitzen des Benzolsulfon-o-methoxybenzolazoacetonitrils mit 20 prozentiger alkoholischer Kalilauge sowie 24 stündiges Erhitzen des Benzolsulfon-as, m-xylolazoacetonitrils mit Eisessig und konzentrierter HCl im Rohr bei Wasserbadtemperatur. Als der letztgenannte Rohrinhalt 6 Stunden auf 160° erhitzt wurde, war eine tiefergehende Zersetzung erfolgt. 6 stündiges Erhitzen des Benzolsulfon-o-toluolazoacetonitrils mit Eisessig und HCl im Rohr auf 120° führte nicht zum Ziele 24 stündiges Erhitzen des Benzolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetonitrils mit konzentrierter HCl im Rohr bei Wasserbadtemperatur hatte das Nitril nicht angegriffen,

während 6 stündiges Erhitzen im Rohr auf 160° eine teilweise Zersetzung des Nitrils unter Kohleabscheidung herbeiführt. Wie in der Einleitung erwähnt, bietet die Literatur verschiedene Beispiele für schwer verseifbare Nitrile. Nachdem durch die oben in Kürze angedeuteten Vorversuche sich die Schwierigkeit der Verseifung der CN-Gruppe in den beschriebenen Verbindungen ergeben hatte, wurde der Versuch gemacht, auf anderem Wege zu Arylsulfonarylazoessigsäuren zu gelangen, und zwar zunächst durch Verseifung der Ester solcher Säuren. Bei Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Benzol- bzw. p-Toluolsulfonessigsäureäthylester nach der oben beschriebenen Acetatmethode konnte jedoch, so vielseitig auch die Versuchsbedingungen gewählt wurden, eine Reaktion nicht erreicht werden. Eine solche gelang erst, wenn man die bei dem Kupplungsprozesse anwesende freie Mineralsäure durch vorsichtigen Natronlaugezusatz unschädlich macht. Alle bisher dargestellten Ester sind feste, gut krystallisierende, gelb, rotgelb oder grüngelb gefärbte Produkte, die im Gegensatz zu den oben beschriebenen Nitrilen mit wäßrigen Ätzalkalien nicht mehr Salze zu bilden vermögen, deren Salze aber, wie an einigen Beispielen gezeigt wird, bei Ausschluß von Wasser erhalten werden können.

Benzolsulfonbenzolazoessigsäureäthylester, bzw. Phenylhydrazon des Benzolsulfonglyoxylsäureäthylesters, $C_{16}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_5)COOC_2H_5$, bzw. $C_6H_5SO_2C(N.NHC_6H_5)COOC_2H_5$. Diesen Ester erhält man, wenn man zu der mit Eis gekühlten alkoholischen Lösung des Benzolsulfonessigsäureäthylesters die berechnete Menge Benzoldiazoniumchloridlösung und dann Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion zugibt. Hierbei scheidet sich die neue Verbindung als kanariengelber, flockiger Niederschlag aus. Nach dem Krystallisieren aus Alkohol erhält man gelbe, bei 140° schmelzende Prismen.

0,2138 g gaben 0,4542 g CO_2 und 0,1002 g H_2O.
0,1260 g gaben 9 ccm N bei 19° und 756 mm.
0,1432 g gaben 0,0998 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,83	57,95 %
H	4,82	5,24 „
N	8,43	8,31 „
S	9,64	9,57 „ .

Natriumsalz, $C_{16}H_{15}O_4N_2SNa$, ist nur bei Ausschluß von Wasser erhältlich, wenn man den Ester in der berechneten Menge Natriumäthylat löst und das Salz dann mit Äther ausfällt. Man erhält es so als hellgelbe, amorphe Fällung.

0,2428 g gaben 0,0482 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	6,49	6,43 %.

Benzolsulfon-p-toluolazoessigsäureäthylester, $C_{17}H_{18}O_4N_2S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_7H_7)COOC_2H_5$, analog mit p-Toluoldiazoniumchlorid bereitet. Dunkelgelbe, prismatische Nadeln, Schmp. 128°.

0,1358 g gaben 0,2918 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.
0,0882 g gaben 6 ccm N bei 11° und 756 mm.
0,1682 g gaben 0,1122 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,96	58,62 %
H	5,20	5,09 „
N	8,09	8,13 „
S	9,25	9,16 „ .

Benzolsulfon-m-toluolazoessigsäureäthylester, $C_{17}H_{18}O_4N_2S$, kleine hellgelbe, prismatische Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 102°.

0,0936 g gaben 6,2 ccm N bei 11° und 756 mm.
0,1068 g gaben 0,0714 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,09	7,94 %
S	9,25	9,18 „ .

Benzolsulfon-o-toluolazoessigsäureäthylester, $C_{17}H_{18}O_4N_2S$, rotgelbe Prismen, aus Alkohol, Schmp. 120°.

0,1058 g gaben 7,2 ccm N bei 12° und 756 mm.
0,1268 g gaben 0,0848 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,09	8,10 %
S	9,25	9,18 „ .

Benzolsulfon-p-methoxybenzolazoessigsäureäthylester, $C_{17}H_{18}O_5N_2S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_4OCH_3)COOC_2H_5$, das mittels diazotiertem p-Anisidin gewonnene, leicht klebrig werdende Reaktionsprodukt lieferte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rotbraune, prismatische Krystalle vom Schmp. 147°.

0,1150 g gaben 0,2368 g CO_2 und 0,0520 g H_2O.
0,1204 g gaben 7,6 ccm N bei 12° und 761 mm.
0,1226 g gaben 0,0784 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,35	56,15 %
H	4,97	5,06 „
N	7,73	7,67 „
S	8,84	8,78 „ .

Benzolsulfon-o-methoxybenzolazoessigsäureäthylester, $C_{17}H_{18}O_5N_2S$, grüngelbliche, seidenglänzende Blättchen, aus Alkohol, Schmp. 143°.

0,0986 g gaben 6,5 ccm N bei 13° und 761 mm.
0,1162 g gaben 0,0746 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,73	7,88 %
S	8,84	8,82 „ .

Benzolsulfon-p-äthoxybenzolazoessigsäureäthylester, $C_{18}H_{20}O_5N_2S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_4OC_2H_5)COOC_2H_5$, auch diese mit diazotiertem p-Phenetidin gewonnene Verbindung zeigt in unreinem Zustande leicht Neigung zum Klebrigwerden, verliert aber diese Eigenschaft nach dem Krystallisieren aus Alkohol. Hieraus erhält man den Ester in Form kleiner, bei 134° schmelzender Prismen.

0,0874 g gaben 0,1838 g CO_2 und 0,0432 g H_2O.
0,0764 g gaben 4,8 ccm N bei 13° und 758 mm.
0,1442 g gaben 0,0884 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,44	57,37 %
H	5,31	5,53 „
N	7,44	7,48 „
S	8,51	8,42 „ .

Benzolsulfon-as, m-xylolazoessigsäureäthylester, $C_{18}H_{20}O_4N_2S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_8H_9)COOC_2H_5$, feine rötlichgelbe Blättchen aus Alkohol, Schmp. 146°.

0,1446 g gaben 0,3168 g CO_2 und 0,0728 g H_2O.
0,1068 g gaben 7 ccm N bei 12° und 764 mm.
0,1158 g gaben 0,0744 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,00	59,77 %
H	5,56	5,63 „
N	7,78	7,89 „
S	8,89	8,82 „ .

Natriumsalz, $C_{18}H_{19}O_4N_2SNa$, bei Ausschluß von Wasser als rotgelbe, amorphe Fällung erhalten.

0,1918 g gaben 0,0356 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	5,93	6,01 % .

In analoger Weise sind mit Hilfe des p-Toluolsulfonessigsäureesters die nachstehend verzeichneten Verbindungen gewonnen.

p-Toluolsulfonbenzolazoessigsäureäthylester, $C_{17}H_{18}O_4N_2S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_5)COOC_2H_5$, mittels Benzoldiazoniumchlorid erhalten. Orangegelbe Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 134°.

0,1446 g gaben 0,3052 g CO_2 und 0,0674 g H_2O.
0,2068 g gaben 14,5 ccm N bei 18° und 755 mm.
0,1716 g gaben 12 ccm N bei 18° und 753 mm.
0,0924 g gaben 0,0612 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:			
C	58,96	58,92	—	—	— %
H	5,20	5,34	—	—	— „
N	8,09	—	8,17	8,12	— „
S	9,25	—	—	—	9,10 „ .

p-Toluolsulfon-p-toluolazoessigsäureäthylester, $C_{18}H_{20}O_4N_2S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_7H_7)COOC_2H_5$, mittels p-Toluoldiazoniumchlorid erhält man die Verbindung als ein nach einiger Zeit fest werdendes Öl. Dunkel orangenfarbene Krystalle, aus Alkohol, Schmp. 129°.

0,1555 g gaben 0,3420 g CO_2 und 0,0800 g H_2O.
0,1142 g gaben 7,4 ccm N bei 12° und 758 mm.
0,1448 g gaben 0,0928 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,00	60,00 %
H	5,55	5,75 „
N	7,78	7,74 „
S	8,89	9,00 „ .

p-Toluolsulfon-m-toluolazoessigsäureäthylester, $C_{18}H_{20}O_4N_2S$. In rohem Zustande etwas klebrig. Hellbraune Prismen, aus Alkohol, Schmp. 155°.

0,0924 g gaben 6 ccm N bei 13° und 764 mm.
0,1432 g gaben 0,0934 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,78	7,79 %
S	8,89	8,96 „ .

p-Toluolsulfon-o-toluolazoessigsäureäthylester, $C_{18}H_{20}O_4N_2S$, feine, gelbe Prismen, aus Alkohol, Schmp. 132°.

0,1538 g gaben 0,3394 g CO_2 und 0,0808 g H_2O.
0,1244 g gaben 8 ccm N bei 15° und 758 mm.
0,1064 g gaben 0,0674 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,00	60,24 %
H	5,55	5,88 „
N	7,78	7,59 „
S	8,89	8,85 „ .

Natriumsalz, $C_{18}H_{19}O_4N_2SNa$, bei Ausschluß von Wasser als hellgelbe, amorphe Fällung entstehend.

0,2264 g gaben 0,0422 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	5,93	6,03 % .

p-Toluolsulfon-o-methoxybenzolazoessigsäureäthylester, $C_{18}H_{20}O_5N_2S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_4OCH_3)COOC_2H_5$, mittels diazotiertem o-Anisidin gewonnen. Das Rohprodukt ist eigelb, löst sich in Alkohol mit dunkelroter Farbe und krystallisiert aus dieser Lösung in dunkelgrün schillernden, zugespitzten, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 157°.

0,1842 g gaben 0,3868 g CO_2 und 0,0902 g H_2O.
0,0968 g gaben 6 ccm N bei 12° und 762 mm.
0,1164 g gaben 0,0720 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,44	57,29 %
H	5,32	5,48 „
N	7,45	7,44 „
S	8,51	8,49 „ .

p-Toluolsulfon-p-methoxybenzolazoessigsäureäthylester, $C_{18}H_{20}O_5N_2S$. Grünbraune, seidenglänzende Prismen, aus Alkohol, Schmp. 144°.

0,1042 g gaben 6,5 ccm N bei 12° und 762 mm.
0,2494 g gaben 0,1546 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,45	7,49 %
S	8,51	8,51 „ .

p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzolazoessigsäureäthylester, $C_{19}H_{22}O_5N_2S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_4OC_2H_5)COOC_2H_5$, die mittels diazotiertem p-Phenetidin bereitete Verbindung ist in

rohem Zustande ein gelber, klebrig werdender Niederschlag. Aus Alkohol erhält man sie in lackglänzenden, rotbraunen, bei 140° schmelzenden Schüppchen.

0,1908 g gaben 0,4080 g CO_2 und 0,1002 g H_2O.
0,0846 g gaben 5 ccm N bei 11° und 758 mm.
0,1424 g gaben 0,0856 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,46	58,34 %
H	5,64	5,87 „
N	7,18	7,09 „
S	8,20	8,25 „ .

p-Toluolsulfon-as, m-xylolazoessigsäureäthylester, $C_{19}H_{22}O_4N_2S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_8H_9(COOC_2H_5$. Ziegelrote Prismen, aus Alkohol, Schmp. 159°.

0,1505 g gaben 0,3362 g CO_2 und 0,0775 g H_2O.
0,1044 g gaben 6,5 ccm N bei 16° und 756 mm.
0,1018 g gaben 0,0630 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,96	60,94 %
H	5,88	5,76 „
N	7,49	7,32 „
S	8,55	8,50 „ .

Natriumsalz, $C_{19}H_{21}O_4N_2SNa$, bei Ausschluß von Wasser als fleischfarbene, amorphe Fällung entstehend.

0,1506 g gaben 0,0254 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	5,81	5,46 % .

Die vorstehenden Angaben zeigen, daß die angeführten Ester nur bei Ausschluß von Wasser Salze zu bilden vermögen. Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um Hydrazonsalze handelt, ähnlich, wie wir es bei den weiter oben angeführten Nitrilen annahmen. Verseifungsversuche der vorgenannten Ester, bei denen diese 48 Stunden mit 10 prozent. alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade erhitzt wurden, ließen eine Einwirkung der Lauge erkennen, doch gelang es bisher nicht, einheitliche Spaltungs- oder Verseifungsprodukte in nennenswerter Menge zu isolieren. Um die Frage zu entscheiden, ob, wenn man statt der Ester die Amide als Ausgangsmaterial bei der Verseifung wählt, günstigere Resultate erzielt werden, wurde die Einwirkung von Diazoniumsalzen

auf Benzol- und p-Toluolsulfonacetamid studiert. Hierbei ergab sich die auffallende Erscheinung, daß man sowohl nach der Acetatmethode als auch durch Abstumpfen der Mineralsäure mit Alkali physikalisch grundverschiedene Verbindungen von derselben unitären Formel erhält. Mit gewissem Vorbehalt nehmen wir an, daß die nach der Acetatmethode erhaltenen Produkte die Hydrazonstruktur besitzen. Hierfür spricht ihre Farbe und die Salzbildung bei Ausschluß von Wasser. Es mögen zunächst diese Verbindungen hier angeführt sein.

Benzolsulfonbenzolazoacetamid, bzw. Phenylhydrazon des Benzolsulfonglyoxylsäureamids, $C_{14}H_{13}O_3N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_5)CONH_2$, bzw. $C_6H_5SO_2C(N.NHC_6H_5)CONH_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man Benzolsulfonacetamid unter Anwendung von gelinder Wärme in einer hinreichenden Menge Alkohol, versetzt nach dem Erkalten mit einer gesättigten wäßrigen Natriumacetatlösung, eventuell hierbei sich abscheidendes Amid durch weiteren Alkoholzusatz wieder lösend und fügt nunmehr die gut gekühlte Benzoldiazoniumchloridlösung zu. Anfangs färbt sich die Flüssigkeit gelb, dann rotgelb und schließlich scheidet sich beim Stehen ein klebriges Reaktionsprodukt ab, das man nach dem Sammeln, Auswaschen und Trocknen an der Luft aus Alkohol in glänzenden gelbbraunen, bei 158° schmelzenden Schüppchen gewinnt.

0,1282 g gaben 0,2602 g CO_2 und 0,0488 g H_2O.
0,0946 g gaben 11 ccm N bei 14° und 765 mm.
0,1624 g gaben 0,1228 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	55,44	55,37 %
H	4,29	4,25 „
N	13,86	13,92 „
S	10,56	10,38 „ .

Natriumsalz, $C_{14}H_{12}O_3N_3SNa$, bei Ausschluß von Wasser gebildet, orangefarbene, amorphe Fällung.

0,1446 g gaben 0,0302 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	7,08	6,76 % .

Benzolsulfon-m-toluolazoacetamid, $C_{15}H_{15}O_3N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_7H_7)CONH_2$, mittels m-Toluoldiazoniumsalz erhält man unter gleichen Bedingungen wie oben erst eine Grün-

färbung der Flüssigkeit, dann eine braune Fällung. Aus Alkohol krystallisiert, bildet das Amid feine rotbraune, zugespitzte Nadeln vom Schmp. 152°.

0,1492 g gaben 0,3088 g CO_2 und 0,0658 g H_2O.
0,1058 g gaben 11 ccm N bei 19° und 756 mm.
0,1236 g gaben 0,0902 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,78	56,46 %
H	4,73	4,82 „
N	13,25	13,19 „
S	10,09	10,02 „ .

Natriumsalz, $C_{15}H_{14}O_3N_3SNa$, bei Ausschluß von Wasser als eigelbe, amorphe Fällung entstehend.

0,1232 g gaben 0,0242 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	6,78	6,36 % .

Benzolsulfon-o-toluolazoacetamid, $C_{15}H_{15}O_3N_3S$. Bei Darstellung dieser Verbindung entstand beim Zusammengeben der Komponenten nur eine Gelbfärbung in der Flüssigkeit. Als auch nach längerem Stehen und Zusatz von Kochsalz keine Fällung entstand, wurde die Reaktionsflüssigkeit ausgeäthert, die gelbgefärbte Ätherlösung wiederholt mit Wasser gewaschen, der Äther verdunstet und der Rückstand aus Alkohol krystallisiert. Man gewinnt so das Reaktionsprodukt in Form feiner hellgelber, bei 181° schmelzender Nadeln. Bei einem zweiten Versuche schienen günstigere Bedingungen getroffen zu sein, da sich das Reaktionsprodukt beim längeren Stehen in Form schöner ziegelroter Krystalle abgeschieden hatte, die nach dem Reinigen aus Alkohol die hellgelben, prismatischen Nadeln von obigem Schmelzpunkte lieferten. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte ein Gemisch der bei den beiden Versuchen erhaltenen Produkte.

0,1383 g gaben 15,5 ccm N bei 18° und 755 mm.
0,1276 g gaben 0,0932 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,25	13,02 %
S	10,09	10,03 „ .

Benzolsulfon-p-toluolazoacetamid, $C_{15}H_{15}O_3N_3S$. Beim Zusammengeben der Komponenten färbt sich die Flüssig-

keit gelb, beim Stehen erfolgt dann eine gelbe krystallinische Abscheidung, die aus Alkohol ziegelrote, prismatische, bei 195° schmelzende Nadeln lieferte.

0,1028 g gaben 11,5 ccm N bei 12° und 765 mm.
0,1918 g gaben 0,1414 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,25	13,48 %
S	10,09	10,13 „ .

Benzolsulfon-p-methoxybenzolazoacetamid, $C_{15}H_{15}O_4N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_4OCH_3)CONH_2$, man erhält mittels diazotiertem p-Anisidin erst eine rotgelbe Färbung, dann schließlich eine gelbe krystallinische Abscheidung. Nach dem Krystallisieren aus Alkohol gewinnt man schöne glänzende, rotgelbe, quadratische Schüppchen vom Schmp. 151°.

0,1936 g gaben 0,3824 g CO_2 und 0,0770 g H_2O.
0,1152 g gaben 12,5 ccm N bei 20° und 755 mm.
0,1324 g gaben 0,0922 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,05	53,89 %
H	4,50	4,46 „
N	12,61	12,56 „
S	9,60	9,56 „ .

Benzolsulfon-o-methoxybenzolazoacetamid, $C_{15}H_{15}O_4N_3S$, scheidet sich beim längeren Stehen der Reaktionsflüssigkeit in gelben Nadeln ab. Goldgelbe, bei 162° schmelzende Nadeln nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol.

0,1136 g gaben 0,2248 g CO_2 und 0,0448 g H_2O.
0,0864 g gaben 9 ccm N bei 11° und 768 mm.
0,1224 g gaben 0,0842 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,05	53,98 %
H	4,50	4,41 „
N	12,61	12,65 „
S	9,60	9,45 „ .

Benzolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetamid, $C_{16}H_{17}O_4N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_4OC_2H_5)CONH_2$, auf Zusatz von diazotiertem p-Phenetidin entsteht erst eine Gelbfärbung, dann eine rötliche Abscheidung. Aus Alkohol erhält man beim Reinigen hellgelbe, quadratische Schüppchen vom Schmp. 174°.

0,1142 g gaben 0,2308 g CO_2 und 0,0508 g H_2O.
0,0822 g gaben 8,3 ccm N bei 11° und 767 mm.
0,1262 g gaben 0,0844 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	55,33	55,13 %
H	4,90	4,97 „
N	12,10	12,24 „
S	9,22	9,18 „ .

Benzolsulfon-as,m-xylolazoacetamid, $C_{16}H_{17}O_3N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_8H_9)CONH_2$. Diese Verbindung schied sich als feinflockiger, gelber Niederschlag ab. Goldgelbe, bei 204° schmelzende prismatische Nadeln, aus Alkohol.

0,1478 g gaben 0,3116 g CO_2 und 0,0674 g H_2O.
0,1020 g gaben 11 ccm N bei 17° und 765 mm.
0,1462 g gaben 0,1026 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,00	57,52 %
H	5,14	5,10 „
N	12,69	12,77 „
S	9,66	9,63 „ .

Analog den vorgenannten Verbindungen sind die entsprechenden Derivate der p-Toluolreihe bereitet.

p-Toluolsulfonbenzolazoacetamid, $C_{15}H_{15}O_3N_3S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_5)CONH_2$, beim längeren Stehen als ziegelroter Niederschlag erhalten. Rotbraune, glänzende Prismen, aus Alkohol, Schmp. 134°.

0,1542 g gaben 0,3116 g CO_2 und 0,0672 g H_2O.
0,0806 g gaben 10 ccm N bei 12° und 763 mm.
0,0984 g gaben 0,0722 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,78	56,37 %
H	4,73	4,87 „
N	13,25	13,57 „
S	10,09	10,01 „ .

p-Toluolsulfon-p-toluolazoacetamid, $C_{16}H_{17}O_3N_3S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_7H_7)CONH_2$. Beim längeren Stehen erhält man die Verbindung als hellroten Niederschlag. Glänzende, braunrote Schüppchen, aus Alkohol, Schmp. 170°.

0,1354 g gaben 0,2882 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.
0,1204 g gaben 12,5 ccm N bei 10° und 768 mm.
0,1186 g gaben 0,0832 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,08	58,07 %
H	5,14	5,10 „
N	12,69	12,65 „
S	9,66	9,63 „ .

p-Toluolsulfon-m-toluolazoacetamid, $C_{16}H_{17}O_3N_3S$. Beim Zusammengeben der Komponenten entsteht erst eine grüne Färbung, nach längerem Stehen ein gelbbrauner Niederschlag. Kleine gelbbraune Schüppchen, aus Alkohol, Schmelzpunkt 158°.

0,0742 g gaben 7,8 ccm N bei 12° und 768 mm.
0,1080 g gaben 0,0762 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,69	12,56 %
S	9,66	9,69 „ .

p-Toluolsulfon-o-toluolazoacetamid, $C_{16}H_{17}O_3N_3S$. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in gelben Nadeln aus, die nach dem Krystallisieren aus Alkohol bei 169° schmelzen.

0,2048 g gaben 21,5 ccm N bei 18° und 755 mm.
0,1136 g gaben 0,0794 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,69	12,52 %
S	9,66	9,60 „ .

p-Toluolsulfon-p-methoxybenzolazoacetamid, $C_{16}H_{17}O_4N_3S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_4OCH_3)CONH_2$. Die Flüssigkeit färbt sich erst gelb, dann rot, allmählich scheidet sich das Reaktionsprodukt aus. Rubinrote Nadeln, aus Alkohol. Schmp. 151°.

0,1522 g gaben 0,3094 g CO_2 und 0,0684 g H_2O.
0,1004 g gaben 10 ccm N bei 16° und 768 mm.
0,1246 g gaben 0,0848 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	55,33	55,44 %
H	4,90	5,02 „
N	12,10	11,90 „
S	9,22	9,34 „ .

Natriumsalz, $C_{16}H_{16}O_4N_3SNa$, bei Wasserausschluß als gelbbrauner, amorpher Niederschlag entstehend.

0,1374 g gaben 0,0264 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	6,22	6,22 % .

p-Toluolsulfon-o-methoxybenzolazoacetamid, $C_{16}H_{17}O_4N_3S$, erst erfolgt Gelbfärbung, dann tritt eine rote Abscheidung ein. Blutrote Schüppchen, aus Alkohol, Schmp. 162°.

0,0968 g gaben 10 ccm N bei 16° und 765 mm.
0,1064 g gaben 0,0724 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,10	12,28 %
S	9,22	9,34 „ .

p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetamid, $C_{17}H_{19}O_4N_3S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_4OC_2H_5)CONH_2$, entsteht beim längeren Stehen als gelber Niederschlag. Blutrote Schüppchen, aus Alkohol, Schmp. 164°.

0,1232 g gaben 0,2546 g CO_2 und 0,0594 g H_2O.
0,1064 g gaben 10,5 ccm N bei 15° und 768 mm.
0,1046 g gaben 0,0656 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,51	56,38 %
H	5,26	5,39 „
N	11,63	11,82 „
S	8,86	8,61 „ .

p-Toluolsulfon-as, m-xylolazoacetamid, $C_{17}H_{19}O_3N_3S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_8H_9)CONH_2$. Man erhält diese Verbindung als gelben, flockigen Niederschlag, und nach dem Krystallisieren aus Alkohol in braungelben, bei 200° schmelzenden Prismen.

0,1226 g gaben 0,2654 g CO_2 und 0,0612 g H_2O.
0,1016 g gaben 10,5 ccm N bei 18° und 767 mm.
0,1196 g gaben 0,0816 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,13	59,15 %
H	5,51	5,58 „
N	12,17	12,23 „
S	9,27	9,37 „ .

Die Verseifungsversuche der vorstehend beschriebenen Amide sind über ein orientierendes Stadium nicht hinausgekommen. Beim Erhitzen mit wäßrigem Ätzalkali trat weder Salzbildung noch Ammoniak auf. Bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge scheint das Auftreten von Ammoniak nach längerem Erhitzen für eine teilweise Verseifung zu sprechen, doch konnten hierbei nur geringe Mengen der resultierenden Produkte isoliert werden.

Nachstehend mögen noch einige Verbindungen angeführt sein, die aus Benzol- bzw. Toluolsulfonacetamid und Diazoniumsalzen in alkoholischer Lösung entstehen, wenn man die Mineralsäure mit Natronlauge bindet. Diese Produkte sind mit denjenigen, die nach dem Acetatverfahren entstehen, nicht identisch. Sie sind viel intensiver farbig, haben andere Schmelzpunkte, erwiesen sich aber nicht, wie anfangs vermutet wurde, als Formazylverbindungen, denn sie haben dieselbe prozentuale Zusammensetzung, wie die nach dem Acetatverfahren gewonnenen Verbindungen. Vielleicht handelt es sich in ihnen um Verbindungen $RSO_2CH_2CONH.N:NR$. Diese Annahme ist bisher noch durch keinerlei Beweis gestützt. Vielleicht läßt sich diese Frage durch eine reduzierende Spaltung beantworten, was bisher noch unterblieben ist. Die in der alkalischen Flüssigkeit entstandenen Produkte zeigen bedeutend höhere Schmelzpunkte als diejenigen, die nach der Acetatmethode entstanden sind, so daß der Verdacht, diese Methode liefere weniger reine Produkte als die Acetatmethode, hinfällig wird.

Verbindung, $C_{15}H_{15}O_3N_3S$. Versetzt man die gut gekühlte alkoholische Lösung des Benzolsulfonacetamids mit o-Toluoldiazoniumchloridlösung, so beobachtet man nur eine Gelbfärbung der Flüssigkeit. Setzt man nunmehr genau diejenige Menge Natronlauge zu, um die vom Diazoniumsalz herrührende Mineralsäure zu binden, so tritt schon beim ersten Tropfen Lauge eine rote Fällung ein, die sich auf weiteren Zusatz von Lauge vermehrt. Nach dem Krystallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in ponceauroten, prismatischen Nadeln vom Schmp. 190°.

0,1018 g gaben 0,2114 g CO_2 und 0,0484 g H_2O.
0,0970 g gaben 11,5 ccm N bei 20° und 756 mm.
0,0970 g gaben 0,0684 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,78	56,65 %
H	4,79	5,32 „
N	13,25	13,74 „
S	10,09	9,69 „ .

Verbindung, $C_{15}H_{15}O_3N_3S$, aus p-Toluolsulfonacetamid und Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Alkali entstehend. Braunrote, prismatische Blättchen vom Schmp. 160°.

0,0524 g gaben 5,8 ccm N bei 9° und 753 mm.
0,1290 g gaben 0,0892 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,25	13,28 %
S	10,09	9,51 „ .

Verbindung, $C_{16}H_{17}O_3N_3S$, aus p-Toluolsulfonacetamid und o-Toluoldiazoniumchlorid. Ziegelrote Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 178°.

0,0700 g gaben 0,1476 g CO_2 und 0,0328 g H_2O.
0,1096 g gaben 0,0762 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,01	57,53 %
H	5,14	5,24 „
S	9,67	9,55 „ .

Verbindung, $C_{16}H_{17}O_4N_3S$, aus p-Toluolsulfonacetamid und diazotiertem o-Anisidin, dunkelrote, irisierende Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 200°.

0,0738 g gaben 7,8 ccm N bei 9° und 753 mm.
0,0890 g gaben 0,0582 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,10	12,67 %
S	9,22	8,98 „ .

Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Benzol- und p-Toluolsulfonessigsäure. In alkoholischer Lösung tritt beim Zusammengeben der Komponenten nur dann eine Fällung ein, wenn man die Mineralsäure durch Zusatz von NaOH bindet. Es wäre hierbei zunächst die Bildung eines Hydrazons $RSO_2C(N.NHR)COOH$ zu erwarten. Analoge Verbindungen sind aber bisher weder bei der Acetessigsäure, noch bei der Benzoylessigsäure erhalten worden. In essigsaurer Lösung erhält man aus 1 Mol. dieser Säuren und 1 Mol. Diazoniumsalz Gemische von Hydrazonen und Formazylverbindungen. So entsteht bei der Acetessigsäure ein Gemisch von $CH_3COCH(N.NHR)$ und $CH_3COC(N.NHR)N_2R$. Analog verhält sich die Benzoylessigsäure. Wählt man bei der Acetessigsäure nach Zusatz von 2 oder 3 Mol. Diazoniumsalz zur Bindung der freien Mineralsäure Alkalicarbonat oder Natronlauge, so entsteht nur die Formazylverbindung $CH_3COC(N.NHR)N_2R$. Ebenso ist es bei der Benzoylessigsäure. Nach v. Pechmann

werden bei Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Hydrazone der allgemeinen Formel $R.NH.N<^{x}_{y}$ die Reste x und y in Form ihrer Hydroxylverbindungen abgespalten, gleichzeitig dabei durch den Rest N_2R ersetzt, wenn x oder y = COOH, $COOC_2H_5$ oder ein Säureradikal COR darstellt. Nach Bamberger können solche Hydrazone einen der Acetessigesterspaltung analogen Prozeß erfahren. Genannter Autor will hingegen für die durch N_2R ersetzbaren Radikale $COOC_2H_5$ und COC_6H_5 eine Ausnahme gemacht wissen. So ist z. B. bei Einwirkung von 2 oder 3 Mol. Diazoniumsalz auf Acetessigester in Gegenwart von Alkali nur CH_3CO, nicht aber $COOC_2H_5$ durch N_2R vertretbar. Im Benzoylessigester hingegen wird unter den gleichen Bedingungen $COOC_2H_5$, nicht aber COC_6H_5 durch N_2R ausgetauscht. Es bestanden somit verschiedene Möglichkeiten für die Umsetzung der Arylsulfonessigsäure mit Diazosalz. Die Versuche zeigten zunächst, daß RSO_2 nicht durch N_2R sich ersetzen ließ, daß sich somit RSO_2 analog dem COC_6H_5 verhält. Ferner wurde festgestellt, daß Verbindungen $RSO_2C(N.NHR)COOH$ bzw. $RSO_2CH(N.NHR)$ bei Umsetzung von Arylsulfonessigsäuren mit Diazoniumsalz in Gegenwart von Alkali nicht oder nur schwierig zu entstehen scheinen. Bisher konnte nur ermittelt werden, daß entweder Formazylverbindungen oder Gemische solcher mit Hydrazonen gebildet werden.

Formazylverbindung, $C_{21}H_{20}O_2N_4S = C_6H_5SO_2C(N.NHC_7H_7)N_2C_7H_7$. Diese Verbindung erhält man, wenn man 2 oder mehr Mol. o-Toluoldiazoniumsalz zu der alkoholischen Lösung der Benzolsulfonessigsäure gibt und dann die Mineralsäure durch allmählichen Alkalizusatz bindet. Das unter Gasentwicklung gebildete Reaktionsprodukt bildet einen dunkelroten, amorphen Niederschlag, der aus Alkohol in dunkelroten Blättchen vom Schmp. 161° erhalten wird.

0,1714 g gaben 0,4048 g CO_2 und 0,0770 g H_2O.
0,1574 g gaben 19 ccm N bei 10° und 755 mm.
0,0924 g gaben 0,0528 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,28	64,43 %
H	5,10	5,27 „
N	14,28	14,46 „
S	8,16	7,85 „ .

Dieselbe bei 161° schmelzende Verbindung entstand bei einer zweiten Versuchsreihe. Doch spielt sich der Prozeß unter scheinbar gleichen Bedingungen nicht immer in derselben Weise ab, denn bei einem dritten Versuche entstanden braune glänzende, bei 188° schmelzende Blättchen, in denen es sich möglicherweise um ein Hydrazon von der Zusammensetzung $C_6H_5SO_2CH(N.NHC_7H_7)$ handeln könnte.

Gefunden C = 61,18% (ber. 61,31%), H = 6,48% (ber. 5,1%).

Formazylverbindung, $C_{21}H_{20}O_4N_4S = C_6H_5SO_2C(N.NHC_6H_4OCH_3)N_2C_6H_4OCH_3$, erhält man als blutroten Niederschlag, wenn man nach Zusatz von diazotiertem o-Anisidin zur alkoholischen Lösung der Benzolsulfonessigsäure die Mineralsäure mit NaOH bindet. Auch hierbei beobachtet man eine Gasentwicklung. Feine, grünrot irisierende, bei 197° schmelzende Nadeln, aus Alkohol.

0,1184 g gaben 0,2584 g CO_2 und 0,0504 g H_2O.
0,0960 g gaben 11 ccm N bei 16° und 749 mm.
0,1284 g gaben 0,0696 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,43	59,53%
H	4,72	4,76 „
N	13,20	13,46 „
S	7,54	7,45 „ .

Weitere Versuche zwecks Darstellung analoger Formazylverbindungen boten allerlei Schwierigkeiten. Teils konnte für die entstandenen Reaktionsprodukte kein geeignetes Krystallisationsmittel gefunden werden, oder es entstanden beim Krystallisieren Gemische, die sich nicht trennen ließen. Der erste Fall trat ein bei Einwirkung von diazotiertem Anilin, p,(m)-Toluidin, p-Anisidin, p-Phenetidin auf Benzolsulfonessigsäure und bei den Produkten, die aus p-Toluolsulfonessigsäure und diazotiertem m- bzw. p-Toluidin, o- bzw. p-Anisidin erhalten wurden. Die hierbei entstehenden Produkte waren gelb, blutrot, ponceaurot bzw. hellbraun gefärbt, zuweilen etwas klebrig, aber nicht in Form einheitlicher krystallinischer Verbindungen zu erhalten. Das aus diazotiertem as, m-Xylidin und Benzolsulfonessigsäure erhaltene rote Reaktionsprodukt gab beim Krystallisieren aus Alkohol–Chloroform ein Gemisch von rotbraunen Blättchen und hellgelben Würfeln, das durch fraktionierte

Krystallisation nicht zu trennen war. Das aus Benzoldiazoniumchlorid und p-Toluolsulfonessigsäure gewonnene ledergelbe, allmählich dunkelrot werdende Produkt gab beim Krystallisieren aus Alkohol–Chloroform neben wetzsteinförmigen Krystallen einen amorphen Körper als Nebenprodukt. Das rotgelbe Reaktionsprodukt aus p-Toluolsulfonessigsäure und o-Toluoldiazoniumchlorid lieferte aus Alkohol–Chloroform hellgelbe Prismen neben dunkelrotgelben, prismatischen Krystallen. Das bordeauxrote Produkt aus p-Toluolsulfonessigsäure und diazotiertem p-Phenetidin gab aus Alkohol–Chloroform nur wenige kleine, verästelte braune Nadeln neben ganz hellgelben größeren, balkenähnlichen Krystallgebilden. Das aus diazotiertem as, m-Xylidin und p-Toluolsulfonessigsäure gebildete rotbraune Produkt gab beim Krystallisieren aus Alkohol neben rotbraunen Prismen rotbraune, bei 202° schmelzende Nadeln.

Zum Schluß mögen einige Versuche hier noch Erwähnung finden, bei denen die Einwirkung des Diazoniumsalzes auf die Arylsulfonessigsäure in Gegenwart von Natriumacetat erfolgte. Es handelt sich hierbei um S-freie Verbindungen, so daß man zu derselben Verbindung gelangt, wenn man von Benzol- oder p-Toluolsulfonessigsäure ausgeht.

Als Benzolsulfonessigsäure in Alkohol mit 2 oder mehr Molekülen Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von essigsaurem Natrium versetzt wurde, trat anfangs nur eine gelbgrüne Färbung ein, die allmählich nachdunkelte und erst nach langem Stehen (48 Stunden) schied sich unter Gasentwicklung ein brauner Niederschlag ab. Beim Krystallisieren aus Alkohol resultierten feine braune Nadeln vom Schmp. 135°. Zu dem gleichen Körper gelangt man, wenn man von p-Toluolsulfonessigsäure ausgeht.

I. 0,1618 g gaben 0,4196 g CO_2 u. 0,0712 g H_2O, entspr. 70,73% C und 4,92% H.
II. 0,0930 g gaben 0,2418 g CO_2 u. 0,0434 g H_2O, entspr. 70,93% C und 5,22% H.
III. 0,0982 g gaben 16 ccm N bei 8° u. 760 mm, entspr. 19,7% N.
IV. 0,0959 g gaben 16 ccm N bei 14° u. 757 mm, entspr. 19,76% N.

Um was für eine Verbindung es sich in diesem bei 135° schmelzenden Produkte handelt, hat bisher noch nicht ermittelt werden können, da eine Verbindung $C_6H_5N_2CH(N.NHC_6H_5)$

den Schmp. 119—120° besitzt und 69,64% C, 5,36% H sowie 25,0% N verlangt. Eine Verbindung $C_6H_5N_2C(N.NHC_6H_5)N_2C_6H_5$ zeigt den Schmp. 162° und verlangt 69,51% C, 4,99% H und 25,61% N. Wenn man sich in der Formazylverbindung den RSO_2-Rest als Sulfinsäure abgespalten und somit durch OH ersetzt denkt, was wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, so würde man zu einer Verbindung $OH.C(N.NHC_6H_5)N_2C_6H_5$ kommen, die 65,02% C, 5,0% H und 23,33% N verlangt. Es kann sich deshalb nach den obigen Analysen auch nicht um eine solche Verbindung handeln. Die Frage nach der Zusammensetzung und Konstitution dieses S-freien Reaktionsproduktes muß daher vorläufig unbeantwortet bleiben. Ein analoges, ebenfalls S-freies Produkt, das aus Alkohol in feinen braunen, bei 146° schmelzenden Nädelchen erhalten wurde, konnte aus Benzolsulfonessigsäure und o-Toluoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung erhalten werden.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

Die Synthese des Pikamars;

von

F. Mauthner.

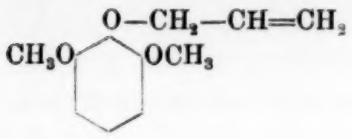
(Eingegangen am 28. Januar 1921.)

Im Jahre 1833 entdeckte Reichenbach[1]) bei der Untersuchung des Buchenholzteers eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}O_3$, die er Pikamar nannte. A. W. Hofmann[2]) isolierte aus den hochsiedenden Anteilen des Buchenholzteers eine Substanz, für die er die Konstitutionsformel eines Dimethylpropylpyrogallols aufstellte. Später zeigte Niederrist[3]) an dem Originalpräparate Reichenbachs seine Identität mit der von Hofmann isolierten Verbindung. Die Lage der Propylseitenkette wurde durch Will[4]) bestimmt, indem er die Substanz alkylierte und durch Oxydation daraus Trimethylgallussäure erhielt. Unbestimmt blieb bei der Konstitutionsformel von Hofmann die Gegenwart der Propylgruppe, da diese nur auf Grund des analytischen Befundes abgeleitet wurde, aber ebenso einer Isopropylgruppe entsprechen kann.

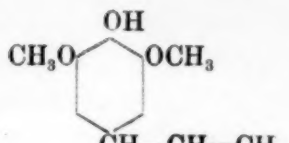
Vor kurzem beschäftigte ich mich mit der Synthese des Elemicins[5]) und die Fortsetzung dieser Untersuchung führte mich jetzt zur Synthese des Pikamars. Als Ausgangskörper wählte ich das in der letzterwähnten Arbeit bereits aus Dimethylpyrogallol und Allylbromid dargestellten 2,6-Dimethylpyrogallolallyläther (I):

---

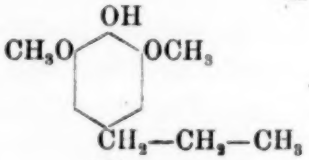
[1]) Ann. Chem. 8, 224 (1833).
[2]) Ber. 8, 66 (1875); 11, 329 (1878); 12, 1371 (1879).
[3]) Monatsh. 4, 487 (1883).
[4]) Ber. 21, 2020 (1888).
[5]) Ann. Chem. 414, 250 (1917).



I



II



III

Diese Verbindung lagert sich[1]) beim Erhitzen in 4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzol (II) um, für das eine verbesserte Darstellungsweise ausgearbeitet wurde. Die Lage der Allylseitenkette war mit Bestimmtheit dadurch festgestellt, daß die Verbindung nach der Methylierung bei der Oxydation nur Trimethylgallussäure lieferte. Durch Acetylierung wurde letztere Verbindung in das Acetylderivat übergeführt und hierauf der katalytischen Reduktion nach der Methode von Paal unterworfen. Nach dem Verseifen des Acetylproduktes entstand so das 4-Oxy-3,5-dimethoxypropylbenzol (III), welches sich in allen Eigenschaften mit Hofmanns Pikamar identisch erwies. Durch diese Synthese ist die Konstitution des Pikamars endgültig als 4-Oxy-3,5-dimethoxypropylbenzol festgestellt.

Experimenteller Teil.

4-Acetoxy-3,5-dimethoxyallylbenzol.

Der zur Darstellung nötige 2,6-Dimethylpyrogallolallyläther wurde nach der früher angegebenen Weise[2]) dargestellt. Die Gewinnung des daraus entstehenden 4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzols wurde wesentlich verbessert durch die Anwendung der von Claisen[3]) vorgeschlagenen tertiären Basen bei der Umlagerung.

100 g 2,6-Dimethylpyrogallolallyläther wurden mit 66 g Dimethylanilin versetzt, das Gemisch langsam erwärmt und

[1]) Claisen, Ann. Chem. 401, 21 (1913).
[2]) A. a. O.
[3]) Ann. Chem. 418, 69 (1919).

dann $^3/_4$ Stunden lang in ruhigem Sieden erhalten, wobei die Temperatur bis 216° stieg. Nachdem wurde das Reaktionsgemisch mit Äther verdünnt, öfter gut mit verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung des Dimethylanilins durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde hierauf mit 10 prozent. Natronlauge versetzt, wobei das schwer lösliche Natronsalz des 4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzols ausfällt. Letzteres wurde auf Tonteller gepreßt und mit Äther gründlich ausgewaschen. Das Natronsalz wurde in heißem Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und das Produkt mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende Produkt im Vakuum destilliert.

30 g 4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzol wurden in 30 ccm Eisessig gelöst, mit 20 g Acetylchlorid versetzt und eine Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Nachdem wurde die Lösung auf Eis gegossen, wobei das Produkt bald erstarrte und hierauf abgesaugt wurde. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in heißem Alkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und bis zur beginnenden Krystallisation mit Wasser versetzt.

0,1623 g gaben 0,3926 g CO_2 und 0,1005 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4$:		Gefunden:
C	66,10	65,92 %
H	6,80	6,87 „ .

Das Acetylprodukt schmilzt bei 43—44° und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

4-Oxy-3,5-dimethoxypropylbenzol (Pikamar).

Zuerst wurde versucht, das 4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzol durch katalytische Reduktion nach Skita[1]) zu hydrieren, jedoch ohne Erfolg, da die Substanz stets das Palladiumsol ausflockte. Etwas besser ging die Reduktion nach dem Verfahren von Paal, konnte jedoch auch nicht vollständig durchgeführt werden. Schließlich wurde das Acetylderivat wie folgt reduziert: 0,1 g kolloidales Palladium, nach Paal in 25 ccm Wasser gelöst, wurden nach dem Verdrängen der Luft durch Wasserstoff in die Schüttelente gebracht und mit Wasserstoff gesättigt.

[1]) Ber. 42, 1627 (1909).

Hierauf wurde eine alkoholische Lösung (70 ccm) von 5 g Acetylprodukt in die Ente eingelassen, unter $^3/_4$ Atmosphären Überdruck bis zur Aufnahme der theoretisch nötigen Wasserstoffmenge geschüttelt. Nach 2 Stunden war die Reaktion beendet. Schon während der Reduktion schied sich ein Teil des Reaktionsproduktes aus, der Rest konnte durch Einengen der alkoholischen Lösung gewonnen werden. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Das 4-Acetoxy-3,5 dimethoxypropylbenzol schmolz in Übereinstimmung mit der Angabe von Hofmann[1]) bei 87°.

0,1525 g gaben 0,3650 g CO_2 und 0,1070 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{18}O_4$:		Gefunden:
C	65,50	65,27 %
H	7,50	7,79 „ .

Zur Darstellung des Bromderivats wurde 1 g der Verbindung in 20 ccm wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 1,4 g Brom, in Tetrachlormethan (20 ccm) gelöst, versetzt. Nach einwöchigem Stehen (bei Winterszeit) wurde das Lösungsmittel abdestilliert; der Rückstand erstarrte bald. Das Produkt wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und mit Tierkohle entfärbt. Schmp. 101—102°, entsprechend der Angabe Hofmanns.

0,1575 g gaben 0,2261 g CO_2 und 0,0563 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4Br_2$:		Gefunden:
C	39,39	39,14 %
H	4,04	3,97 „ .

25 g des Acetylderivats wurden zur Verseifung in 200 ccm Alkohol gelöst und zur siedenden Lösung langsam 10 prozent. Natronlauge hinzutropfen gelassen, wobei sich das schwer lösliche Natronsalz ausschied. Das Reaktionsgemisch wurde noch eine halbe Stunde lang erwärmt und dann so viel Wasser hinzugefügt, daß bei Siedehitze das Natronsalz vollständig in Lösung ging. Die Lösung wurde filtriert, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abgedampft

[1]) A. a. O.

und das zurückbleibende Öl destilliert. Das 4-Oxy-3,5-dimethoxypropylbenzol (Pikamar) siedete bei 285°, wie auch von Hofmann angegeben wurde.

0,1439 g gaben 0,3560 g CO_2 und 0,1050 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_3$:		Gefunden:
C	67,3	67,47 %
H	8,1	8,10 „ .

Durch die vollständige Übereinstimmung der Eigenschaften des synthetischen und aus dem Buchenholzteer isolierten Produktes folgt auch ihre Identität.

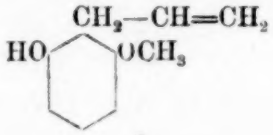
Über Allylderivate des Resorcins und Hydrochinons;

von

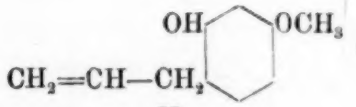
F. Mauthner.

(Eingegangen am 28. Januar 1921.)

Vor kurzem zeigte Claisen[1]) die Darstellung der Allylderivate der Phenole und die beim Erhitzen dieser Verbindungen eintretende intramolekulare Umlagerung, wobei das Allylradikal von der Hydroxylgruppe in den Benzolkern tritt. Da mir durch Anwendung dieser Reaktion die Synthese mehrerer Pflanzenstoffe gelang[2]), schien es auch von Interesse, den Verlauf der Reaktion beim Monomethylresorcin und Monomethylhydrochinon zu untersuchen. Aus Allylbromid und Monomethylresorcin entstand das Allyläthermonomethylresorcin, bei dessen Erhitzen durch Umlagerung ein Oxymethoxyallylbenzol gebildet wird. Die Allylseitenkette kann bei der Umlagerung zwei Stellungen einnehmen:



I



II

nämlich entsprechend Formel I und II, da nach früheren Erfahrungen bei unbesetzter Orthostellung die Umlagerung vornehmlich in diese Stellung erfolgt. Durch Alkylierung des Monomethylallylresorcins entstand das Dimethylallylresorcin, bei dessen Oxydation die von Tiemann und Parrisius[3]) zuerst dargestellte Dimethyl-β-resorcylsäure gebildet wird. Hiernach entspricht das bei der Umlagerung des Allyläthermonomethylresorcins entstehende 2-Oxy-4-methoxyallylbenzol der Formel II.

---

[1]) Ann. Chem. **401**, 21 (1913); **418**, 69 (1919).

[2]) Ann. Chem. **414**, 250 (1917) und die vorangehende Abhandlung.

[3]) Ber. **13**, 2378 (1880).

Aus Monomethylhydrochinon und Allylbromid entstehendes Allyläthermonomethylhydrochinon lagert sich beim Erhitzen in Oxymonomethylallylbenzol um, dessen Konstitution, da keine andere Umlagerungsmöglichkeit vorhanden ist, die eines 6-Oxy-3-methoxyallylbenzols ist.

Experimenteller Teil.

Allyläthermonomethylresorcin.

Zur Darstellung wurden 60 g Monomethylresorcin in 200 ccm Aceton gelöst, mit 50 g Allylbromid versetzt und 55 g gepulvertes Kaliumcarbonat hinzugefügt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde 8 Stunden lang auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Dann wurde die Flüssigkeit mit Wasser versetzt und öfters ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde viermal mit verdünnter Natronlauge gut durchgeschüttelt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Siedep. 125—126° bei 15 mm. Ausbeute 80%.

0,1539 g gaben 0,4139 g CO_2 und 0,1041 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	73,17	73,35 %
H	7,31	7,51 „ .

Der Allyläther bildet ein farbloses Öl von schwachem Geruch.

2-Oxy-4-methoxyallylbenzol.

Zur Umlagerung des vorher beschriebenen Allyläthers wurden 52 g der Verbindung mit 35 g Dimethylanilin langsam erwärmt und $^3/_4$ Stunde lang in ruhigem Sieden erhalten. Dann wurde das Öl mit Äther verdünnt und viermal mit 10 prozent. Schwefelsäure zur Entfernung des Dimethylanilins durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde hierauf mit verdünnter Natronlauge erschöpft, die alkalische Lösung angesäuert und das Phenol mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert, wobei der größte Teil bei 143 bis 144° unter 15 mm Druck übergeht.

0,1531 g gaben 0,4210 g CO_2 und 0,1008 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	73,17	73,22 %
H	7,31	7,31 „

2,4-Dimethoxyallylbenzol.

21 g des Monomethyläthers wurden in 74 ccm 10 prozent. Natronlauge gelöst, mit 20 ccm Dimethylsulfat versetzt und langsam am Rückflußkühler erwärmt. Es wurden noch zweimal je 74 ccm Natronlauge und 20 ccm Dimethylsulfat zu der Lösung hinzugefügt. Dann wurden noch 100 ccm Natronlauge zugegeben und eine Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Die Flüssigkeit wurde hierauf ausgeäthert, die ätherische Lösung öfter mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, getrocknet und schließlich im Vakuum destilliert. Farbloses Öl, das bei 125—126° unter 14 mm Druck siedet.

0,1549 g gaben 0,4226 g CO_2 und 0,1119 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	74,15	74,35 %
H	7,86	8,02 „

Zur Konstitutionsbestimmung wurden 5 g des Produktes in 200 ccm vorher über Kaliumpermanganat destilliertem Aceton gelöst und mit aufgesetztem Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade im Laufe einer Stunde 20 g gepulvertes Kaliumpermanganat nach und nach hinzugefügt. Das Aceton wurde dann größtenteils abdestilliert, der Rückstand mit Natriumbisulfitlösung versetzt und dann mit Schwefelsäure angesäuert. Die Lösung wurde mit Äther erschöpft, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Die so erhaltene Säure schmolz bei 108° und zeigte sich in allen Eigenschaften identisch mit der von Tiemann und Parrisius[1]) dargestellten Dimethyl-β-resorcylsäure. Hieraus folgt, daß sämtliche Derivate die Substituenten in der gleichen Weise wie die β-Resorcylsäure enthalten.

Allyläthermonomethylhydrochinon.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 120 g Monomethylhydrochinon in 400 ccm Aceton gelöst, mit 100 g Allyl-

[1]) A. a. O.

bromid versetzt und dann 115 g gepulvertes Kaliumcarbonat hinzugefügt. Nach achtstündigen Erhitzen auf dem Wasserbade unter Rückfluß wurde die Lösung mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge öfter durchgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wurde im Vakuum destilliert und siedete bei 119—120° unter 13 mm Druck. Ausbeute 60%.

0,1627 g gaben 0,4350 g CO_2 und 0,1070 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	73,17	72,89 %
H	7,31	7,30 „ .

6-Oxy-3-methoxyallylbenzol.

Die Umlagerung wurde wie bei dem isomeren Resorcinderivat durchgeführt. Es resultierte ein farbloses Öl, daß bei 144—145° unter 13 mm Druck siedet.

0,1557 g gaben 0,4195 g CO_2 und 0,1029 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	73,17	73,41 %
H	7,31	7,34 „ .

3,6-Dimethoxyallylbenzol.

Zur Alkylierung des Phenols wurden 30 g der obigen Verbindung in 110 ccm 10 prozent. Natronlauge gelöst, mit 30 ccm Dimethylsulfat versetzt und am Rückflußkühler erwärmt. Dieselbe Operation wurde noch zweimal mit je 110 ccm Natronlauge und 30 ccm Dimethylsulfat wiederholt. Das Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert und diese Lösung öfters mit Natronlauge gewaschen. Nach dem Trocknen wurde der Äther abgedampft und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert, wobei ein farbloses Öl bei 126° unter 14 mm Druck überging,

0,1558 g gaben 0,4232 g CO_2 und 0,1112 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	74,15	74,06 %
H	7,86	7,91 „ .

Über N-Vinylbenzimidazol;

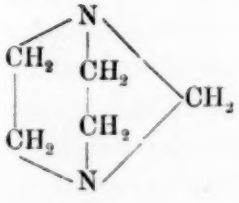
von

Jakob Meisenheimer und **Bruno Wieger.**[1])

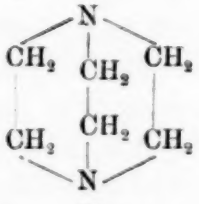
[Aus den chemischen Instituten der Landwirtschaftl. Hochschule Berlin und der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 15. Februar 1921.)

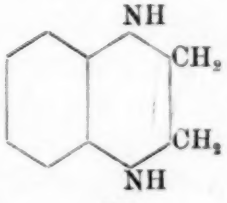
Die im folgenden beschriebenen Versuche sind ein Teil einer Untersuchungsreihe, welche die Darstellung asymmetrischer spiegelbildisomerer Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs zum Ziele hat.[2]) Die Absicht war, zwei in 1,3- oder 1,4-Stellung stehende Stickstoffatome eines Fünf- oder Sechsrings durch eine Brücke von Kohlenstoffatomen nochmals untereinander zu verknüpfen und Stoffe vom Typus I oder II



I



II



III

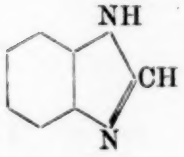
zu gewinnen.

Es wurde zunächst versucht, Tetrahydro-chinoxalin (III) als Ausgangsmaterial zu verwenden und an einem seiner Stickstoffatome eine Seitenkette von 2 oder 3 Kohlenstoffatomen anzufügen. Es entstanden indessen bei der Einwirkung von Äthylen-bromid, Äthylen-chlorobromid, Glykol-chlorhydrin, Propylen-chlorobromid oder β-Chlor-propionaldehyd-acetal stets unerquickliche harzige Produkte, aus denen einheitliche Stoffe nicht zu isolieren waren. Der Versuch, einen glatteren Reaktionsverlauf dadurch zu erzielen, daß

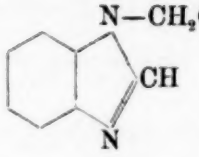
[1]) Vgl. dessen Inauguraldissertation, Universität Berlin 1917.
[2]) J. Meisenheimer, Ann. Chem. **420**, 190 (1920).

man zunächst eine der beiden Iminogruppen durch Acetylierung oder Benzoylierung ausschaltete, hatte auch keinen Erfolg, weil es nicht gelingt, Monoacetyl- oder Monobenzoyl-tetrahydro-chinoxalin darzustellen; man bekommt stets die Disubstitutionsprodukte. Zur Gewinnung von unsymmetrischen Tetrahydro-chinoxalinabkömmlingen wird man wohl vom o-Nitranilin ausgehen müssen.

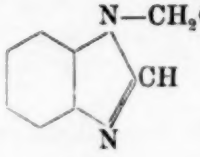
Mehr Aussicht auf Erfolg versprach das Benzimidazol (IV), da in ihm die beiden Stickstoffatome nicht gleichartig



IV



V



VI

gebunden sind und demnach eine verschieden große Reaktionsfähigkeit erwarten lassen. In der Tat gelingt es ziemlich leicht, das Benzimidazol durch Behandlung mit Glykolchlorhydrin oder besser durch Addition von Äthylenoxyd in Benzimidazolyl-N-äthanol (V) umzuwandeln. Die Alkylierung mit Glykol-chlorhydrin geht am besten, wenn man das Benzimidazol mit überschüssigem Chlorhydrin einige Tage bei Zimmertemperatur mit wäßrigem Alkali schüttelt; ziemlich glatt verläuft die Alkylierung auch beim Erhitzen von Benzimidazol und Glykol-chlorhydrin in Toluollösung, wesentlich schlechter beim 24 stündigen Erhitzen beider Stoffe für sich auf 100° oder kurzem Kochen (130—140°).[1]) Bei weitem die besten Ausbeuten an Benzimidazolyl-N-äthanol erhält man, wenn man Äthylenoxyd in Gegenwart von wenig Wasser an das Imidazol anlagert. Bei 100° vollendet sich die Einwirkung unter starker Wärmeentwicklung fast momentan, man erhält eine rot gefärbte Schmelze und ziemlich viel Nebenprodukte. Bei 20° erfordert die Reaktion 24 Stunden, aber die Nebenprodukte treten sehr zurück, die Ausbeute an Äthanol steigt auf 80%. Hält man die Temperatur noch tiefer, so erhält man so gut wie gar keine Nebenprodukte, aber es bleibt stets viel Imidazol unverändert, was sehr lästig ist.

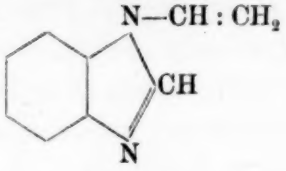
[1]) Dissertation S. 18 und 41.

Das reine Benzimidazolyl-N-äthanol siedet unter 10 mm Druck bei 237—238°. Es krystallisiert gut aus Benzol und schmilzt bei 107—108°. Von seinen Salzen sind das Chloroplatinat und das Pikrat schwer löslich; das Chlorhydrat krystallisiert in leicht wasserlöslichen Nadeln.

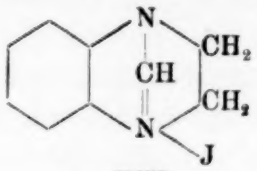
Wie schon erwähnt, bilden sich meist neben dem Benzimidazolyl-N-äthanol noch andere Stoffe in größerer oder geringerer Menge, welche die Reindarstellung sehr erschweren können. Wenn es auch nicht gelang, diese Nebenprodukte krystallisiert zu fassen, so konnten sie doch einigermaßen charakterisiert werden. Das eine davon siedet wenig unterhalb des Äthanols, etwa bei 225—230° unter 10 mm Druck; es besitzt deutlich basische Eigenschaften, bildet mit Pikrinsäure ein in Alkohol leicht lösliches, flockiges Pikrat und stellt einen hellgelben, sehr zähflüssigen Sirup dar, der die Krystallisation des Äthanols in hohem Maße erschwert. Sein Stickstoffgehalt ist wesentlich niedriger als der des Äthanols (14,5 bis 15,5 anstatt 17,3%). Das Pikrat, das roh zwischen 140 und 180° schmilzt, kann durch langwieriges Umlösen aus Alkohol auf einen Schmelzpunkt von 160—170° gebracht werden. Bringt man die destillierte Substanz mit Pikrinsäurelösung zusammen, so färbt sie sich an der Oberfläche intensiv zinnoberrot. Die dunkelrote Färbung, die das nicht gereinigte Benzimidazolyläthanol mit Pikrinsäure stets gibt, ist also auf Beimengung dieser Substanz zurückzuführen. — In geringerer Menge entstehen, wenigstens wenn man die Alkylierung bei nicht zu hohen Temperaturen vornimmt, andere Nebenprodukte, die im Vakuum oberhalb 260° sieden. Ihre Abtrennung gelingt leicht durch Destillation, auch bilden sie keine Pikrate.

Das Benzimidazolyl-N-äthanol läßt sich sehr glatt durch Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in das jodwasserstoffsaure Salz des Benzimidazolyl-N-äthyljodids (VI) umwandeln. Dieses Jodhydrat sowohl als das entsprechende Pikrat sind verhältnismäßig beständige Salze, die sich aus Alkohol unverändert umkrystallisieren lassen. Beim Kochen mit alkoholischem Alkali spaltet die zugrunde liegende Base, das Benzimidazolyl-N-äthyljodid, Jodwasserstoff ab und verwandelt sich in N-Vinylbenzimidazol (VII). Es findet also nicht intramolekulare

Alkylierung statt (zu VIII), sondern einfache Jodwasserstoffabspaltung unter Bildung einer Äthylendoppelbindung, wie das

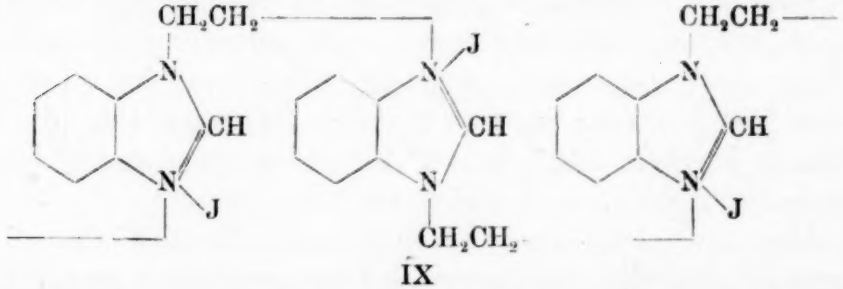


VII



VIII

in ähnlichen Fällen[1]) schon öfter beobachtet wurde. Erhitzt man das Benzimidazolyl-N-äthyljodid für sich auf dem Wasserbade, so wandelt sich die zunächst klare, schwach gelblich gefärbte flüssige Base im Laufe einiger Stunden in eine vollständig feste Masse um, aus der man mit kochendem Alkohol geringe Verunreinigungen herauslösen kann. Es hinterbleibt ein weißer, pulveriger Rückstand, der dieselbe Zusammensetzung wie die Ausgangsbase besitzt, das Jod aber quantitativ in ionogener Bindung enthält. Man könnte geneigt sein, in diesem Stoff das gewünschte Ringsystem VIII zu erblicken, die Eigenschaften zeigen aber mit Sicherheit, daß es sich um ein durch intermolekulare Alkylierung entstandenes Polymeres davon handelt, etwa von der Formel IX. Das Salz selbst ist amorph und ebenso die anderen dargestellten Salze, das Chlorid, Bromid und Pikrat. — Zweifellos stehen der



IX

Bildung eines Ringsystems VIII starke räumliche Hinderungsgründe entgegen; es gilt für diesen Fall das gleiche, was früher über die Möglichkeit der Bildung von Chinuclinen gesagt ist.[2])

---

[1]) J. Meisenheimer, Ann. Chem. **420**, 196 und 220 (1920).
[2]) A. a. O., S. 221.

Versuche.

Tetrahydro-chinoxalin

wird durch Reduktion von käuflichem Chinoxalin mit Natrium und Alkohol nach der Vorschrift von V. Merz und C. Ris[1]) dargestellt. Am besten läßt man zweiprozentige Lösungen des Chinoxalins in absolutem Alkohol zu einem sehr großen (10—12 fachen) Überschuß fein geschnittenem Natrium hinzufließen und erhält durch Erhitzen und Nachgeben von Alkohol die Reaktion in stürmischem Gang, bis alles Natrium verbraucht ist. Dann wird der Alkohol zu zwei Dritteln abdestilliert, mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und die ausgefällten roten Flocken abfiltriert. Treibt man nun den Rest des Alkohols ab, so scheidet sich das Tetrahydro-chinoxalin als dunkles Öl auf der Natronlauge ab, welches beim Erkalten erstarrt. Die Kruste wird in Äther aufgenommen, die wäßrige Flüssigkeit wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherauszüge getrocknet und destilliert. Unter 14 mm Druck geht die Hauptmenge zwischen 153 und 154° als rasch erstarrendes Öl über. Durch Umkrystallisieren aus einem Alkohol–Äthergemisch (2:1) erhält man das Tetrahydro-chinoxalin völlig rein in schneeweißen, geruchlosen, bei 97,5° schmelzenden Krystallen. Die Ausbeute beträgt so 60—65% der Theorie, während Merz und Ris nur 40% angeben.

Dibenzoyl-tetrahydro-chinoxalin.

Zu einer Lösung von 0,5 g (1 Mol) Tetrahydro-chinoxalin in 8 ccm Aceton läßt man aus einem kleinen Tropftrichter eine Lösung von 1 g (2 Mol) Benzoylchlorid in 5 ccm Aceton tropfenweise unter dauerndem Schütteln zufließen. Nach anfänglicher Trübung beginnt die Ausscheidung feiner, glitzernder Blättchen, während die Flüssigkeit sich gelb färbt. Ist alles Benzoylchlorid zugegeben, so kocht man kurz auf und saugt nach dem Abkühlen auf 0° ab. Mit wenig gekühltem Aceton nachgewaschen und getrocknet zeigt die Fällung den Schmp. 190—195°. Aus der Mutterlauge läßt sich nach teil-

[1]) Ber. **20**, 1196 (1887).

weisem Verdampfen des Lösungsmittels eine zweite Fraktion gewinnen, die bei 195—197° schmilzt. Beide Fällungen zusammen wiegen 1,4 g. Durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt man anhaftenden Chlorwasserstoff und etwa beigemischtes Tetrahydro-chinoxalin-chlorhydrat und erhält so bereits ein völlig reines farbloses Produkt vom Schmp. 201—202°. Ausbeute 1,05 g (85% der Theorie). Zur Analyse wurde es nochmals aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1541 g gaben 11,25 ccm N bei 18,7° und 760 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2N_2$ (342,2):		Gefunden:
N	8,19	8,37%.

Der Schmelzpunkt liegt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 201,5°. Löslich in etwa 60 Teilen kochendem und 500 Teilen kaltem Alkohol, viel schwerer in Wasser und Äther.

Benzimidazol

wird nach den Angaben von E. Wundt[1]) aus o-Phenylendiamin und Ameisensäure in vorzüglicher Ausbeute erhalten. Bei Verwendung reiner Ausgangsmaterialien entsteht direkt ein farbloses, bei 170° schmelzendes Benzimidazol, welches für die weitere Verarbeitung genügend rein ist. Sollte man ein weniger reines Produkt bekommen, so läßt es sich durch Umkrystallisieren aus Xylol, das bei seiner Siedetemperatur etwa die Hälfte seines Gewichts Benzimidazol zu lösen vermag, gut reinigen. Die Verluste betragen dabei nur 2—3%, während Umkrystallisieren aus Alkohol, obwohl die Löslichkeit in der Hitze darin geringer ist, einen bedeutend höheren Verlust bedingt.

Benzimidazol-pikrat.

Man versetzt eine Lösung von 1,2 g reinem Benzimidazol in 300 ccm heißem Wasser nach und nach unter ständigem Kochen mit 2,3 g (1 Mol) Pikrinsäure und bringt den entstandenen Niederschlag durch Zugabe von noch 150 ccm Wasser in Lösung. Beim Erkalten schießen an den Wandungen des Gefäßes und an der Oberfläche der Lösung feine, goldgelbe Nadeln an, die unter Umständen bis zu 2 cm Länge anwachsen.

[1]) Ber. 11, 826 (1878).

0,1617 g gaben 28,4 ccm N bei 17° und 759 mm.

Berechnet für $C_7H_6N_2 . C_6H_3O_7N_3$ (347,1):		Gefunden:
N	20,17	20,33 %.

Auch aus Alkohol läßt sich das Pikrat sehr gut umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 223°.

Benzimidazolyl-N-äthanol.

1. Alkylierung des Benzimidazols mit Glykolchlorhydrin in alkalisch-wäßriger Lösung.

5 g staubfein gepulvertes Benzimidazol werden mit 5 ccm Wasser befeuchtet, mit der doppelten berechneten Menge (84 ccm) n-Natronlauge versetzt und nach Zugabe von 5 g ($1^1/_2$ Mol) Glykol-chlorhydrin auf der Maschine geschüttelt. Nach 24 stündigem Schütteln stellt der Rohrinhalt eine weiße Emulsion dar, die nach weiterem 24 stündigen Stehen zu einem Krystallbrei erstarrt. Eine herausgenommene Probe darf unter dem Mikroskop nur feine Schuppen des Äthanols, keine unveränderten Benzimidazolkörnchen erkennen lassen. Letzteres ist leicht der Fall, wenn das Ausgangsmaterial nicht genügend fein gepulvert war. Zeigt die Probe die Beendigung der Reaktion an — anderenfalls ist abermals 24 Stunden zu schütteln —, so wird das Äthanol durch ein gehärtetes Filter abgesaugt (was sehr langsam geht) und mit wenig Aceton–Äthergemisch (1 : 3) nachgewaschen. Die 2,7 g betragende Menge Äthanol, die zwischen 97 und 100° schmilzt, ergibt aus Benzol umkrystallisiert 2,3 g reine Base, was einer Ausbeute von 33% der Theorie entspricht.

Sowohl die Aceton–Ätherwaschflüssigkeit, wie die Benzolmutterlauge werden abgedampft und die Rückstände mit dem alkalischen Filtrat zur Weiterverarbeitung vereinigt. Dieses wird bis zur schwach sauren Reaktion mit verdünnter Salzsäure versetzt, darauf zur Entfernung des überschüssigen Glykolchlorhydrins mit Äther ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung im Vakuum bei 80° zur Trockne gebracht. Den Rückstand löst man in wenig Alkohol, macht mittels festem gepulverten Ätznatron schwach alkalisch und dampft abermals im Vakuum bei 40° zur völligen Trockne. Durch dreimaliges Ausziehen des halbfesten Rückstandes mit je 10—15 ccm kaltem

absoluten Alkohol trennt man vom Kochsalz ab. Die alkoholische Lösung, die außer den Nebenprodukten den Rest des Äthanols enthält, wird nunmehr mit einer heißen Lösung von 3 g Pikrinsäure in Alkohol versetzt, wodurch nur das Äthanol als Pikrat ausgefällt wird, während die Nebenprodukte in Lösung bleiben. Die nach dem Erkalten abgeschiedene Pikratfällung wiegt über 6 g und ist noch ziemlich unrein; Schmp. 190—195°. Aus Alkohol umkrystallisiert bleiben 5 g reines Pikrat vom Schmp. 203—204°. Gesamtausbeute (einschließlich der oben isolierten 2,3 g freier Base) 60—65% der Theorie.

Aus der Mutterlauge der ersten Pikratfällung kann durch weitere Zugabe von Pikrinsäure das flockige, zwischen 140 und 180° schmelzende Pikrat des im theoretischen Teil erwähnten, ähnlich wie das Äthanol siedenden Nebenproduktes in beträchtlichen Mengen erhalten werden.

2. Alkylierung des Benzimidazols mit Glykolchlorhydrin in Toluollösung.

Kocht man 10 g Benzimidazol mit 10 g Glykol-chlorhydrin in 100 ccm Toluol am Rückflußkühler, so scheiden sich bald Öltröpfchen ab, die im wesentlichen aus Benzimidazolyl-N-äthanol-chlorhydrat bestehen, aber auch noch unverändertes Benzimidazol einschließen. Nach 2 Stunden gießt man von dem Öl ab und wiederholt dies noch öfter. Die Reaktion geht in etwa 6 Stunden zu Ende. Das aus dem Chlorhydrat wie oben mit Ätznatron in Freiheit gesetzte Äthanol wird durch Vakuumdestillation einer ersten Reinigung unterzogen; man erhält als Hauptfraktion 10 g vom Siedep. 215 bis 245° unter 15 mm Druck. Die völlige Reinigung gelingt nur über das Pikrat, man erhält 50—60% Ausbeute [1])

Die Mutterlauge des Pikrats liefert beim Einengen reichliche Mengen eines flockigen, bei 150—170° schmelzenden Pikrats. Das schon wiederholt erwähnte Nebenprodukt, das diesem Pikrat zugrunde liegt, ist vermutlich durch Alkylierung des Benzimidazols an beiden Stickstoffatomen und irgendwelche weiteren Umwandlungen des primären Produktes entstanden; durch eine Bestimmung des mit Silbernitrat titrierbaren Chlors

[1]) Nähere Angaben findet man in der Dissertation S. 17 u. 39.

haben wir uns überzeugt, daß rund 33% zuviel Chlor in Reaktion getreten sind.

3. Benzimidazolyl-N-äthanol aus Benzimidazol durch Anlagerung von Äthylenoxyd.

In eine 20 cm lange und 6—8 cm weite Pulverflasche werden 12,5 g feinst gepulvertes Benzimidazol eingewogen und mit 4—5 ccm Wasser benetzt. Zur Einfüllung des Äthylenoxyds stellt man die Flasche in eine Kältemischung. Das Röhrchen, in welchem sich 5 g Äthylenoxyd (geringer Überschuß) befinden, kühlt man auch mit Kältemischung vor, öffnet es und läßt es mit der Öffnung nach oben in die schräg gehaltene Flasche zu dem Benzimidazol hinabgleiten. Danach ist die Flasche mit einem gut passenden Gummistopfen zu verschließen und der Stopfen durch einen Kupferdraht an der Randverdickung der Flasche sorgfältig zu befestigen. Die so hergerichtete Flasche wird in ein Wasserbad von 18—20° gestellt und von Zeit zu Zeit etwas umgeschwenkt. In dem Maße, wie allmählich das Äthylenoxyd verdampft, schreitet die Reaktion vorwärts und geht — sehr langsam — das Benzimidazol in Lösung. Die Umsetzung ist zu Ende, wenn keine festen Teile mehr erkennbar sind und der Flascheninhalt in eine gleichmäßige, hellbraune, ziemlich dickflüssige Masse verwandelt ist (1—2 Tage). Es ist unbedingt erforderlich, daß das Benzimidazol möglichst vollständig verbraucht wird, da die Abtrennung dieses Stoffes sehr große Schwierigkeiten macht. Ist die Reaktion in dieser Weise vollendet, so ist in der Flasche kein Überdruck vorhanden. Der massive Stopfen wird jetzt mit einem doppelt durchbohrten vertauscht, durch dessen eine Bohrung eine Capillare bis auf den Boden der Flasche reicht. Die zweite Bohrung trägt ein Kniestück, das man an die Pumpe anschließt. Das überschüssige Äthylenoxyd wird im Vakuum bei 40—50° abgepumpt. Die noch warme Schmelze füllt man in einen Fraktionierkolben mit weitem Ansatzrohr um und spült mit heißem Alkohol nach. Die Vakuumdestillation bei 10—12 mm Druck ergibt folgende Fraktionen:

Vorlauf bis 225°	1 g
Hauptfraktion 225—240°	13 g
Nachlauf 240—250°	2 g

Der Rückstand im Kolben ist sehr gering. Die Hauptfraktion erstarrt nach einigen Tagen völlig, und zwar in einzelnen, deutlich erkennbaren Rosetten. Der Vorlauf behält meist dauernd beträchtliche Mengen öliger Anteile, während der Nachlauf manchmal erst nach Wochen vereinzelte Krystalle auszuscheiden beginnt. Eine völlige Reinigung durch fraktionierte Destillation gelingt nicht, wie folgender Versuch zeigt: die weitere Fraktionierung von 30 g der Hauptfraktion lieferte 22,5 g einer engeren Fraktion von 235—238°. Diese Menge, erneut der Destillation unterworfen, gab folgende drei Fraktionen:

I. 235—236°. Schmp. 95—97°. 0,1801 g gaben 24,6 ccm N bei 17° und 772 mm.

II. 236—237°. Schmp. 98—99,5°. 0,1511 g gaben 21,1 ccm N bei 17° und 771 mm.

III. 237—238°. Schmp. 97—99°. 0,1868 g gaben 26,7 ccm N bei 17° und 769 mm.

	Berechnet für $C_9H_{10}ON_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
N	17,28	16,04	16,37	16,72 %.

Alle drei Fraktionen haben also einen zu niedrigen Stickstoffgehalt, sie sind durch das ein wenig niedriger als das Äthanol siedende Nebenprodukt verunreinigt (vgl. S. 47).

Zur Gewinnung des reinen Äthanols ist die Überführung in die Pikrate notwendig. Die Hauptfraktion wird mit der berechneten, Vor- und Nachlauf nur mit der halben berechneten Menge Pikrinsäure in alkoholischer Lösung gefällt. Man erhält insgesamt 30—35 g Pikrat von etwas wechselndem Schmelzpunkt, zwischen 180 und 200°. Die völlige Reinigung des Pikrats gelingt durch Umkrystallisieren aus viel Alkohol. Wenn man von ziemlich unreinem Pikrat ausgeht, so scheidet die tiefrote Lösung nach Erkalten auf etwa 50° manchmal flockiges Pikrat aus, das sich auf die schönen Nadeln der reinen Substanz aufsetzt; es muß dann mehr Alkohol verwendet werden. — Aus den Mutterlaugen kann auch hier wieder das Pikrat des Nebenproduktes gewonnen werden.

Benzimidazolyl-N-äthanol aus seinem Pikrat.

In einem Schütteltrichter übergießt man 100 g reines Pikrat mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure und verrührt mit einem

Glasstabe zu einem gleichmäßigen Brei. Darauf gibt man 150 g Nitrobenzol zu und schüttelt anhaltend kräftig, bis in der Masse keine Krystalle mehr erkennbar sind. Die untere, tief dunkel gefärbte wäßrige Schicht wird abgelassen, die Nitrobenzolschicht, welche die Pikrinsäure enthält, zweimal mit je 10 ccm halbkonzentrierter Salzsäure gewaschen, um die letzten Reste suspendierter Äthanolchlorhydratlösung völlig zu sammeln. Die wäßrige Lösung, sowie die Waschflüssigkeiten müssen zur Entfernung des gelösten Nitrobenzols 2—3 mal mit je 100 ccm Äther geschüttelt werden, die Ätherauszüge wäscht man dann wieder mit etwas Salzsäure.

Sämtliche wäßrigen Lösungen werden zusammengegeben und im Vakuum bei 80° abgedampft. Durch Lösen des Rückstandes in absolutem Alkohol und Zugabe von alkoholischem Natron bis zur schwach alkalischen Reaktion wird die Base in Freiheit gesetzt. Vom ausgeschiedenen Chlornatrium wird abfiltriert, nachdem man durch einen Tropfen Salzsäure neutrale Reaktion bewirkt hat, und der Alkohol abdestilliert. Die Vakuumdestillation gibt 35—40 g reines, unter 10 mm Druck siedendes Äthanol, das innerhalb 24 Stunden völlig erstarrt und dann bei 106° schmilzt.

I. 0,1135 g gaben 0,2769 g CO_2 und 0,0642 g H_2O.
0,1281 g gaben 18,75 ccm N bei 14° und 759 mm
II. 0,1739 g gaben 0,4231 g CO_2 und 0,0981 g H_2O.
0,1534 g gaben 23,2 ccm N bei 17° und 748 mm.

	Berechnet für $C_9H_{10}ON_2$ (162,1):	Gefunden: I.	II.
C	66,61	66,56	66,37 %
H	6,23	6,33	6,31 „
N	17,30	17,18	17,27 „ .

Die erste Analyse ist mit erstarrtem, nicht weiter gereinigtem Destillat, die zweite mit einem aus Benzol umkrystallisierten Präparat ausgeführt. Das Äthanol löst sich leicht in siedendem Benzol und Wasser, viel schwerer in kaltem; auch Toluol eignet sich gut zum Umkrystallisieren. In Alkoholen und Aceton ist es sehr leicht, in Äther wenig löslich. Der Schmelzpunkt steigt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol auf 107—108°.

Pikrat. 1,6 g reines Äthanol werden in 60 ccm Alkohol heiß gelöst und schnell mit der heißen Lösung von 2,3 g Pikrin-

säure in 100 ccm Alkohol versetzt. Beim langsamen Erkalten krystallisiert das Pikrat in blaßgelben Nadeln aus, die bei 204° schmelzen. Aus Wasser kann es in bedeutend schöneren Krystallen, in bis zu 10 cm langen prismatischen, flachen Spießen erhalten werden.

0,1340 g gaben 0,2268 g CO_2 und 0,0417 g H_2O.
0,1524 g gaben 23,1 ccm N bei 16° und 770 mm.

Ber. für $C_9H_{10}ON_2.C_6H_3O_7N_3$ (391,15):		Gefunden:
C	46,04	46,16 %
H	3,33	3,48 „
N	17,90	17,91 „ .

Das Pikrat löst sich in etwa 100 Teilen kochendem Wasser und in rund 40 Teilen heißem Alkohol; in kaltem Alkohol ist es wenig, in kaltem Wasser erheblich leichter löslich als das Benzimidazolpikrat.

Chlorhydrat. 1 g Äthanol löst man in 6,2 ccm n-Salzsäure und läßt die Lösung im Exsiccator langsam eindunsten. Kurz vor der völligen Verdunstung des Wassers erstarrt das Ganze zu seidenweichen langen Nadeln. Die auf Ton abgepreßten Krystalle schmelzen bei 178—181°, sind nicht zerfließlich und lassen sich gut aus Alkohol umkrystallisieren.

0,1430 g verbrauchten 7,35 ccm $^1/_{10}$-n-Silbernitratlösung.

Berechnet für $C_9H_{10}ON_2.HCl$ (198,6):		Gefunden:
Cl	17,87	18,22 % .

Derbe weiße Nadeln vom Schmp. 183—184°.

Chloroplatinat. Versetzt man eine Lösung von 1 g Äthanol in 10 ccm verdünnter Salzsäure mit 130 ccm einer einprozentigen Lösung von Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure, so krystallisiert bei längerem Stehen das Platindoppelsalz in schön ausgebildeten Prismen von orangeroter Farbe fast vollständig aus. Der Zersetzungspunkt liegt bei 189—190°.

0,4858 g gaben 0,1295 g Pt.

Ber. für $(C_9H_{10}ON_2)_2.H_2PtCl_6$ (734,2):		Gefunden:
Pt	26,59	26,66 % .

Benzimidazolyl-N-äthyljodid-jodhydrat.

10 g (1 Mol) Äthanol werden in einem 100 ccm-Rundkolben mit aufgeschliffenem Steigrohr mit 1 g rotem Phosphor und 45 g (4 Mol) rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,99)

im Laufe einer Stunde zum Sieden erhitzt und dann gekocht. Nach etwa 8 stündigem Erhitzen ist die Flüssigkeit im Kolben farblos geworden und die Reaktion beendet. Der Kolbeninhalt wird jetzt mit 30 ccm siedendem Wasser verdünnt und heiß von dem nicht umgesetzten Phosphor durch ein Asbestfilter in ein auf dem Wasserbad stehendes Absaugkölbchen hineingesaugt. Reaktionskolben und Filter werden mit zusammen 30 ccm heißem Wasser portionsweise ausgespült. Das Filtrat beginnt beim Abkühlen bald feine weiße oder schwach gelbliche Nadeln abzuscheiden. Um die Bildung eines zusammenhängenden schwer auswaschbaren Krystallkuchens zu vermeiden, sorgt man während der schnell fortschreitenden Krystallisation für dauernde Bewegung des Filtrats, das bei Abkühlung auf Zimmertemperatur bereits einen dicken Krystallbrei darstellt. Die Abkühlung ist bis auf -20^0 fortzusetzen. Die Krystallmasse wird scharf abgesaugt, einmal mit 4 ccm Eiswasser gedeckt und zum Schluß mit 50 ccm Alkohol–Äthergemisch (1 : 2) nachgewaschen. In trockenem Zustande beträgt diese erste Krystallisation 20—23 g und stellt ein bereits reines Produkt (erste Analyse) dar. Auch die aus der auf ein Viertel eingeengten Mutterlauge sich abscheidenden Krystalle (zweite Analyse) sind noch fast völlig rein. Die Ausbeute erreicht nahezu die Theorie.

I. 0,1516 g gaben 0,1774 g AgJ.
II. 0,2271 g gaben 0,2647 g AgJ.

Berechnet für $C_9H_9N_2J.HJ$ (399,9):		Gefunden: I.	II.
J	63,46	63,25	63,01 % .

Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aceton oder Äther läßt sich das Salz gut reinigen, beim Kochen mit Wasser wird es allmählich zersetzt. Das reine Salz beginnt bei 170^0 zu erweichen und schmilzt bei $174—175^0$ unter Gelbfärbung. Zur Darstellung der

Freien Base

suspendiert man 10 g des Jodhydrats in 50 ccm absolutem Alkohol und gibt vorsichtig alkoholisches Natron hinzu, bis eine Probe schwach alkalische Reaktion anzeigt. Dabei geht das Jodhydrat in Lösung. Von dem ausgeschiedenen Jodnatrium wird abfiltriert. Man destilliert im Vakuum bei 40^0

den Alkohol vollständig ab und extrahiert dreimal mit je 150 ccm kochendem Äther. Ein vierter Ätherauszug hinterließ nach dem Abdampfen keinen Rückstand. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden vollständig, zuletzt im Vakuum vom Äther befreit, es hinterbleibt ein hellgelb gefärbtes dickflüssiges Öl in quantitativer Ausbeute. Eine Reinigung desselben ist wegen seiner Unbeständigkeit nicht möglich. Zwar ist die vom Äther völlig befreite, frisch dargestellte Base restlos wieder in Äther löslich; auch verändert sie sich durch einstündiges Kochen ihrer alkoholischen Lösung nur wenig durch eine geringe Dunkelfärbung und Spuren einer weißen Ausscheidung, aber beim Aufbewahren wird sie in 2—3 Wochen milchig undurchsichtig und allmählich fest. Diese Veränderung der freien Base besteht in einer unten noch näher zu beschreibenden Umsetzung. Die Behandlung des Ätherrückstandes mit Pikrinsäure zeigt, daß er noch die unveränderte jodhaltige Base enthält. Die Umwandlung in das

Pikrat

geschieht am zweckmäßigsten, indem man die ätherische Lösung der Base mit der berechneten Menge (5,6 g) alkoholischer Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat fällt sofort in fettglänzenden, goldgelben Blättchen aus, so daß die ganze Masse breiartig erstarrt. Diese Fällung (11,2 g) ist bereits völlig rein und schmilzt bei 196—197° unter Zersetzung. Aus der Mutterlauge kann man durch weitere Zugabe von Äther eine zweite Fällung (1,1 g) erzielen, die nur 2° niedriger schmilzt. Demnach ist die Gesamtausbeute annähernd quantitativ.

Das jodhaltige Pikrat läßt sich mehrfach ohne Veränderung aus etwa 100 Teilen kochendem Alkohol umkrystallisieren und mit Vorsicht auch aus der dreifachen Menge Wasser. Durch längeres Kochen mit Wasser erleidet es eine Veränderung, die sich in einem Sinken des Zersetzungspunktes und Freiwerden von Jodwasserstoff verrät.[1])

0,1655 g gaben 20,25 ccm N bei 17° und 746 mm.
0,2015 g gaben 0,0953 g AgJ.

Ber. für $C_9H_9N_3J.C_6H_3O_7N_3$ (501,1):		Gefunden:
N	13,98	13,93 %
J	25,33	25,56 „ .

[1]) Über eine ähnliche Beobachtung vgl. J. Meisenheimer, Ann. Chem. **420**, 226 (1920).

Einfacher erhält man dasselbe Pikrat, wenn man das Jodhydrat der Base in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Pikrinsäure versetzt. Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt es bei 197°.

Vinyl-benzimidazol.

10 g Benzimidazolyl-N-äthyljodid-jodhydrat (1 Mol) werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 18,6 ccm (2 Mol) Natriummethylatlösung, die 0,062 g Natrium im ccm enthält, 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die anfänglich schwach gelblich gefärbte Lösung bräunt sich während des Siedens ein wenig. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man den größten Teil des Lösungsmittels ab und verjagt den Rest im Vakuum bei 40° vollständig. Der Rückstand, der eine halbfeste, mit Jodnatrium durchsetzte Masse darstellt, wird über Nacht im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Zur Trennung der Vinylbase vom Jodnatrium wird das getrocknete Reaktionsprodukt 5 mal mit je 100 ccm siedendem absoluten Äther extrahiert, wobei die Vinylbase in Lösung geht. Vom Äther befreit stellt sie ein gelb bis braun gefärbtes, dickflüssiges Öl dar. Die Destillation im Vakuum liefert bei 12 mm Druck nach einem sehr geringen Vorlauf eine bei 144—146° siedende Hauptfraktion und einen Rückstand, der bis 200° nicht mehr flüchtig ist. Die Hauptfraktion (3,2 g) ist ein wasserklares oder manchmal schwach milchig getrübtes Öl mit schwach aminartigem Geruch und in der Kälte von sirupartiger Konsistenz. Die Fraktion 144—146° wurde analysiert.

0,1619 g gaben 0,4448 g CO_2 und 0,0838 g H_2O.
0,1747 g gaben 29,2 ccm N bei 17° und 752 mm.

Berechnet für $C_9H_8N_2$ (144,1):		Gefunden:
C	74,94	74,97 %
H	5,60	5,78 „
N	19,44	19,19 „ .

Das farblose Öl dunkelt an der Luft und im Licht rasch, hält sich dagegen im Vakuum eingeschmolzen lange Zeit unverändert. Bei Behandlung mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure wird Benzimidazolyl-N-äthyljodid zurückgebildet, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure lagert die Base Wasser an unter Bildung des Äthanols.

Pikrat. 0,5 g reine Base werden in 10 ccm Alkohol gelöst und die heiße Lösung mit 8 ccm einer 10 prozent. alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat fällt sofort citronengelb in fast quantitativer Ausbeute nieder. Es schmilzt bei 194—195° unter Zersetzung und läßt sich sehr gut ohne Veränderung des Schmelzpunktes aus Alkohol umkrystallisieren, aus welchem Lösungsmittel es sich in moosblattähnlichen Krystallanhäufungen abscheidet. Mit Vorsicht ist es auch aus Wasser umkrytallisierbar, kommt jedoch aus der wäßrigen Lösung in unscheinbaren Flocken heraus. Durch anhaltendes Kochen seiner wäßrigen Lösung erleidet das Pikrat eine Veränderung insofern, als sich aus der so behandelten Lösung beim Erkalten auf Zimmertemperatur neben den Flocken vereinzelte Nadeln ausscheiden; ferner schmilzt das jetzt auskrystallisierte Pikrat unterhalb 194°. Diese Veränderung der Vinylbase, die offenbar durch Wasseraufnahme bedingt ist, bewirkt man schneller durch Kochen der wäßrigen Pikratlösung mit wenig verdünnter Salzsäure. Eine quantitative Umwandlung in das Äthanolpikrat gelang jedoch nicht.

0,1369 g gaben 22,6 ccm N bei 17° und 742 mm.

Ber. für $C_9H_8N_2.C_6H_3O_7N_3$ (373,1):		Gefunden:
N	18,77	18,69 %.

Chloroplatinat. Aus einer Lösung von 0,5 g Vinylbase in überschüssiger verdünnter Salzsäure fällt nach Zusatz von 70 ccm einer einprozentigen Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure in der Kälte das hellorange gefärbte Platindoppelsalz fast vollständig krystallinisch aus. Die Fällung wird quantitativ durch Zusatz von Alkohol und Äther.

0,1281 g Vinylbase gaben 0,3092 g Platinsalz, das sind 99,6% der Theorie.

Zur Umkrystallisation trägt man 0,5 g Chloroplatinat in 200 ccm siedendes Wasser ein und filtriert sofort nach kurzem Aufkochen. Das Salz krystallisiert bei allmählicher Abkühlung in haarfeinen, hellgelben Nädelchen. Der Zersetzungspunkt des Rohproduktes liegt bei schnellem Erhitzen zwischen 190 und 195°, das umkrystallisierte Präparat verändert sich bei dieser Temperatur kaum, sondern zersetzt sich erst zwischen 240 und 245°.

0,1267 g gaben 0,0354 g Pt.

Ber. für $(C_9H_8N_2)_2.H_2PtCl_6$ (698,2):		Gefunden:
Pt	27,95	27,94 %.

Verhalten des Benzimidazolyl-N-äthyljodids beim Erhitzen für sich.

10 g reines Benzimidazolyl-N-äthyljodid werden wie oben beschrieben auf freie Base verarbeitet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl erhitzt man auf dem Wasserbade. Bereits nach einer Stunde wird aus dem helldurchsichtigen Öl eine milchig trübe, undurchsichtige Masse, die bald eine feste Kruste bildet. Nach 3 stündigem Erhitzen übergießt man die Masse mit 100 ccm Alkohol und kocht unter Rückflußkühlung. Hierbei gehen die öligen Bestandteile in Lösung, während die festen Anteile zu einer lockeren Masse zerfallen. Der schwer abfiltrierbare schleimige Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig heißem Alkohol gewaschen. Ausbeute 6 g, d. i. 90% der Theorie.

Die alkoholische Mutterlauge wird zur Trockne gebracht und der Rückstand abermals, erst 6 Stunden im Wasserbade, dann eine Stunde im Ölbade, auf 150° erhitzt. Dabei findet keine sichtbare Veränderung mehr statt.

Das weiße amorphe Pulver ist in den üblichen Lösungsmitteln schwer oder unlöslich. Aus viel heißem Wasser läßt es sich umlösen, fällt jedoch amorph wieder aus, in konzentrierter Salzsäure ist die Löslichkeit größer. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 360°. Beim Erhitzen über freier Flamme tritt unter Freiwerden von Jod Zersetzung ein. Durch wiederholtes Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure findet allmählich Ersatz des Jods durch Chlor statt. Das Chlorid hat dieselben unangenehmen Eigenschaften. Es läßt sich auch aus dem Benzimidazol durch Erhitzen mit Äthylen-chlorid auf 150°, ebenso das Bromid mit Äthylen-bromid direkt erhalten. Rein gewonnen wurde nur das Jodid, wie aus folgenden Halogenbestimmungen hervorgeht:

0,2031 g Jodid gaben 0,1752 g AgJ.
0,2002 g Bromid gaben 0,1628 g AgBr.
0,2094 g Chlorid gaben 0,1609 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_9N_2J$(Br, Cl):		Gefunden:
J	46,66	46,63 %
Br	35,52	34,61 „
Cl	19,63	19,01 „ .

Pikrat aus dem amorphen Jodid. 0,1 g des Jodids löst man in 100 ccm siedendem Wasser und versetzt mit 90 ccm einer einprozentigen wäßrigen Pikrinsäurelösung. Es fällt sofort ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus, der sich schlecht filtriert und sehr schwer wieder in Lösung zu bringen ist. Ausbeute 0,08 g. Das Pikrat ist ebenfalls bis 360° unschmelzbar. Durch stundenlanges Kochen der 0,08 g mit einem Liter Alkohol gehen sie allmählich in Lösung. Nach 3 tägigem Stehen haben sich an den Gefäßwandungen Ausscheidungen gebildet, die man mit einer Gummifahne abstreift. Dieses Präparat wurde analysiert.

0,0935 g gaben 15,5 ccm N bei 17° und 760 mm.

Berechnet für $C_9H_8N_2 . C_6H_3O_7N_3$ (373,1):		Gefunden:
N	18,77	19,23 % .

Polymere Base. 1 g amorphes Jodid versetzt man mit 2 g frisch gefälltem Silberoxyd und 20 ccm Wasser. Nach kurzem Schütteln zeigt eine herausgenommene Probe schwache aber deutliche alkalische Reaktion, die jedoch durch längeres Schütteln nicht vermehrt wird und bald gänzlich verschwindet. Nach 24 stündigem Schütteln in der Maschine wird die stark schäumende Flüssigkeit vom Jodsilber und unveränderten Silberoxyd abdekantiert und durch ein mehrfaches Filter filtriert. Das bräunliche Filtrat gibt mit Salz- und Pikrinsäure die bekannten amorphen, unschmelzbaren Fällungen, während es zur Trockne gebracht eine braunschwarze, unansehnliche Kruste hinterläßt.

Wie bereits im theoretischen Teil auseinandergesetzt, dürfte die hier beschriebene Substanz ein kompliziertes, durch Zusammentritt mehrerer Moleküle entstandenes Umwandlungsprodukt vorstellen.

Frl. Dr. Angermann, die mich bei der Überprüfung und Nacharbeitung der oben beschriebenen Versuche aufs beste unterstützt hat, sage ich herzlichen Dank.

Zur Frage der Konstitution der Cyanine;

von

W. König und **O. Treichel.**

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 15. Februar 1921.)

Die Struktur der von Williams[1]) 1856 entdeckten, als photographische Sensibilisatoren wichtigen blauen Cyanine und der analogen, von Spalteholz[2]) zuerst synthetisierten roten Isocyanine — welche beiden Gruppen zusammen mit verschiedenen später entdeckten, ebenfalls von Chinoliniumsalzen derivierenden Farbstoffen nach einem Vorschlag O. Fischers[3]) zweckmäßig unter der Bezeichnung „Chinocyanine" vereinigt werden — war bis jetzt immer noch nicht als vollkommen klargestellt anzusehen. Zwar schien bereits vor 8 Jahren, nachdem sich zahlreiche Forscher[4]) mit dem Problem befaßt hatten, die Entscheidung insbesondere durch A. Kaufmanns[5]) Forschungen endgültig zugunsten des erstmalig von dem einen von uns[6]) vorgeschlagenen Formelpaares Ia und Ib mit zwei intakten Chinolinringen gefallen zu sein, gleichzeitig hatte aber W. König[7]) im Gegensatz zu seiner früheren Anschauung der Meinung Ausdruck verliehen, daß eine andere, kurz vorher von A. Kaufmann[8]) vorübergehend in Betracht

[1]) Jahresb. **1856**, 532; **1860**, 735.

[2]) Ber. **16**, 1847 (1883).

[3]) Dies. Journ. [2] **98**, 204; **100**, 86.

[4]) Hoogewerff u. van Dorp, Rec. de trav. chim. **2**, 28; **3**, 317; A. W. Hofmann, Jahresb. **1862**, 351; Miethe u. Book, Ber. **37**, 2008, 2821 (1904); Book, Ber. **38**, 3804 (1905); Decker, Ber. **24**, 692 (1891); Vongerichten, Ber. **41**, 3054 (1908); Decker u. Kaufmann, dies. Journ. [2] **84**, 219.

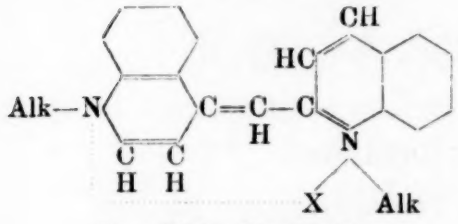
[5]) Ber. **44**, 690 (1911); **45**, 1404 (1912).

[6]) Dies. Journ. [2] **73**, 100.

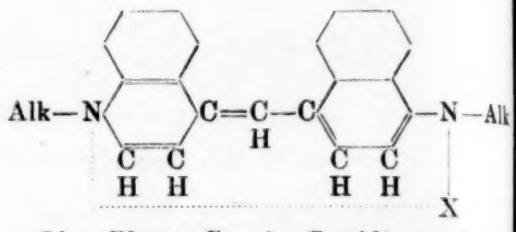
[7]) Dies. Journ. [2] **86**, 166.

[8]) Ber. **44**, 690 (1911(.

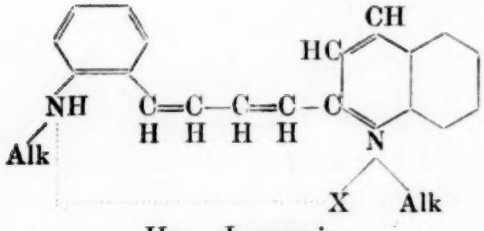
gezogene Struktur mit einem aufgesprengten Pyridinkern gemäß den Formelbildern II a und II b aus verschiedenen Gründen den Vorzug verdiente.



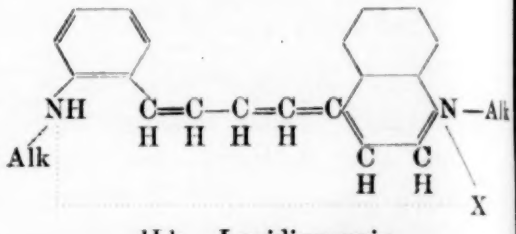
I a. Rotes Isocyanin



I b. Blaues Cyanin (Lepidincyanin)



II a. Isocyanin



II b. Lepidincyanin

Diese Gründe waren die folgenden:

1. Die Bildung nach II konstruierter Farbstoffe erklärte sich ungezwungen aus der durch Rosers und Kaufmanns Untersuchungen gestützten Annahme heraus, daß die Pseudobasen der Chinoliniumsalze, die Chinolanole, als o-Alkylaminozimtaldehyde reagieren könnten.

2. Die „offene" Formulierung brachte die Analogie zum Ausdruck, welche bezüglich des äußeren Habitus und der Säureempfindlichkeit zu bestehen schien zwischen den Cyaninen und den von dem einen von uns[1]) gewonnenen Kondensationsprodukten aus p-Dimethylamidobenzaldehyd und Chinaldinium- bzw. Lepidiniumsalzen, die ebenfalls rote bzw. violettblaue Farbstoffe darstellen.

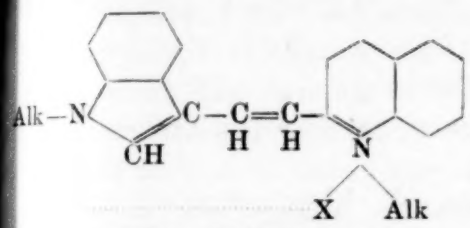
3. Die leichte Entfärbung durch Säuren, welche für die beiden in Rede stehenden Chinocyaningruppen von jeher als besonders charakteristische Erscheinung angesehen worden ist, ließ sich ungezwungen auf die Ausschaltung der orthoständigen auxochromen Monoalkylaminogruppe zurückführen.

---

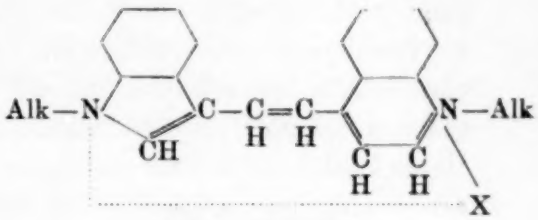
[1]) Dies. Journ. [2] 86, 172. Die Farbstoffe sind dort nur kurz erwähnt, aber noch nicht näher beschrieben worden.

Für die Kettenformel sprachen ferner

4. das gegenüber Alkalien und Säuren ganz abweichende Verhalten der von dem einen von uns[1]) dargestellten Chinolin-Indolfarbstoffe, welchen zweifellos die mit der Ringformel (I) der Cyanine beinahe völlig übereinstimmende Struktur (IIIa) bzw. (IIIb)[2]) zukommt:



III a. Gelbroter



III b. Blauroter

gegen Säure wenig empfindlicher, alkaliunechter Farbstoff,

sowie endlich

5. die Existenz der von A. W. Hofmann[3]) beschriebenen Cyanine aus den Halogenalkylaten des Benzothiazols und dessen α-Methylderivats, bei welchen Verknüpfung der heterocyclischen Ringe durch ein γ-C-Atom naturgemäß ausgeschlossen war.

Um die endgültige Entscheidung über die beiden zur Wahl stehenden Formelpaare zu treffen, hatte der eine von uns bereits im Jahre 1912 spektrographische Untersuchungen als wichtigstes Hilfsmittel bezeichnet.[4]) Im Jahre 1914 sind dann diese Arbeiten von uns in Angriff genommen worden, konnten aber — infolge unserer $4^1/_2$ jährigen Einberufung zum Heeresdienst — erst 1919 zu einem gewissen Abschluß geführt werden.[5]) Das Resultat desselben sei vorweg genommen: Es besteht in der Ausscheidung der Kettenformel II für die in Rede stehenden Chinocyanine, mit anderen Worten, in einer starken Festigung der Kaufmann-Königschen Ringformel I.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 514.

[2]) Solche am Stickstoff alkylsubstituierte Farbstoffe sind erst neuerdings dargestellt worden. Hierüber wird später berichtet werden.

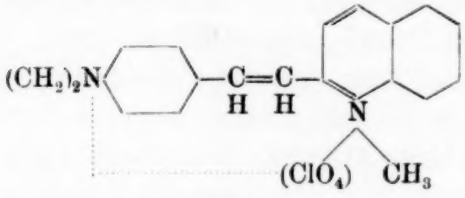
[3]) Ber. 20, 2264 (1887).

[4]) Dies. Journ. [2] 86, 174.

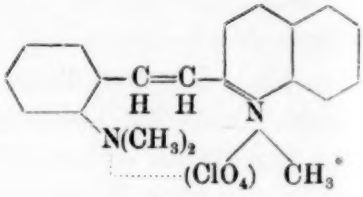
[5]) Vgl. die Dr. Ing.-Dissertation von O. Treichel, „Beiträge zur Konstitution der Chinocyanine", Dresden 1919.

Gewonnen wurde dieses nach obigem zunächst überraschende Ergebnis auf folgendem Wege:

Da die offenen Formeln IIa und IIb die Iso- und Lepidincyanine als Kondensationsprodukte von Monoalkylaminzimtaldehyden mit Chinaldinium- bzw. Lepidiniumsalzen erscheinen ließen, wurde zunächst versucht, die entsprechenden Dialkylamidoverbindungen durch Kondensation des noch unbekannten o-Dimethylaminozimtaldehyds mit den genannten Cyclammoniumsalzen herzustellen, um sie spektroskopisch und chemisch mit den echten Cyaninen vergleichen zu können. Die Erreichung dieses Zieles scheiterte indessen an der bisher noch nicht überwundenen Schwierigkeit, den erwähnten Aldehyd durch Kondensation des o-Dimethylaminobenzaldehyds mit Acetaldehyd zu gewinnen. Die Lösung des Problems gelang aber indirekt auf Grund folgender Tatsachen: Zunächst wurde festgestellt, daß das durch Umsetzung von p- bzw. o-Dimethylaminobenzaldehyd mit Chinaldiniumsalzen erhaltene Farbstoffpaar IVa und IVb



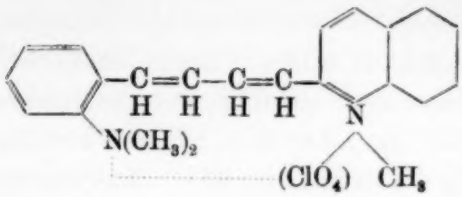
IV a



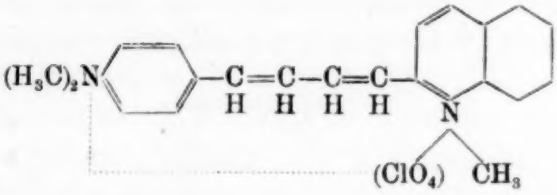
IV b

zwar in chemischer und spektroskopischer Hinsicht gewisse Verschiedenheiten aufwies, daß es jedoch in mit Mineralsäuren entfärbten alkoholischen Lösungen innerhalb der Versuchsfehler identische Ultraviolettabsorptionskurven ergab, d. h. sowohl bei der p- wie bei der o-Verbindung gelingt es, durch überschüssige Säure die auxochrome Wirkung der Dimethylaminogruppe völlig zu vernichten, so daß in beiden Fällen nur das gleiche, holochinoid gebaute „Skelett" oder — wie man auch sagen kann — das Chromogen dieser Farbstoffe in die Erscheinung tritt (vgl. Fig. 1). Aus diesem Ergebnis dürfte dann der Analogieschluß gezogen werden, daß das nachstehend skizzierte Farbstoffpaar A und B, von dem nur B synthetisiert werden konnte, in mineralsaurer Lösung ebenfalls dasselbe Absorptionsspektrum zeigen würden.

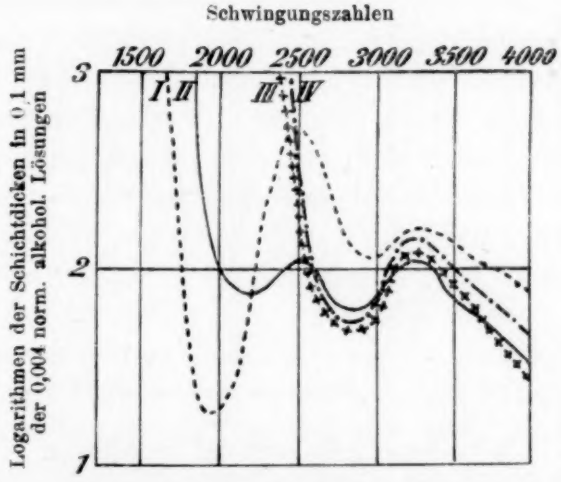
A.



B.



Beim Vergleich der Absorptionskurve des mit Mineralsäure entfärbten Farbstoffs B mit der Kurve des gleicherweise entfärbten analogen Isocyanins[1]) hätte sich dann — da er-



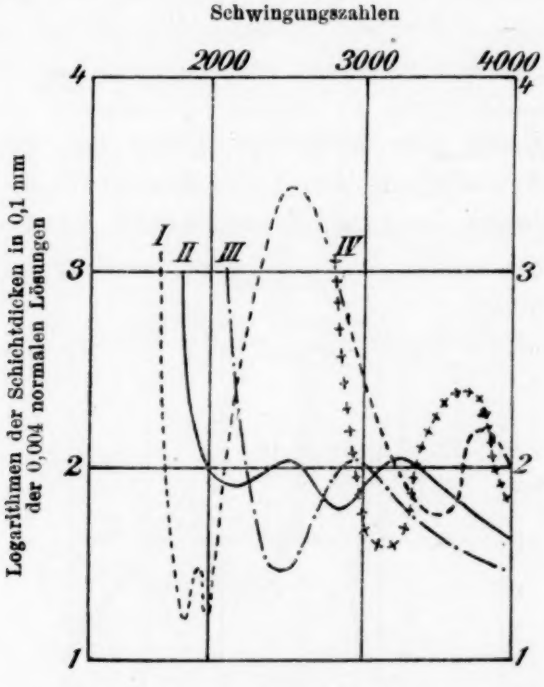
I. – – – – – = p-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat.
II. ——— = o-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat.
III. ×××××= I, durch HCl entfärbt.
IV. —·—·— = II, durch HCl entfärbt.

Fig. 1.

fahrungsgemäß eine CH_3-Gruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms die Absorption im allgemeinen so gut wie gar nicht verändert — die fast völlige Indentität dieser Kurven heraus-

[1]) Zu den spektroskopischen Vergleichen wurden in allen Fällen die leicht ganz rein herzustellenden, gut krystallisierten Perchlorate der Farbbasen verwendet.

stellen müssen, falls wirklich das Isocyanin nach der Kettenformel IIa gebaut wäre. Unsere Spektrogramme (vgl. Fig. 2 III und IV) beweisen jedoch das Vorhandensein sehr großer Unterschiede: Das mit Säuren entfärbte Isocyanin ist im Ultraviolett beträchtlich durchlässiger als das entsprechende saure Salz des Cinnamylidenderivats. Ferner gewährt die Absorptionskurve des Farbstoffs aus o-Dimethylamidobenzaldehyd



I. – – – – – = Methylisocyaninperchlorat in Alkohol.
II. ——— = o-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat in Alkohol.
III. — · — · — = p-Dimethylaminocinnamylidenchinaldinmethylperchlorat, durch HCl entfärbt.
IV. + + + + + = I (Isocyanin) durch HCl entfärbt.

Fig. 2.

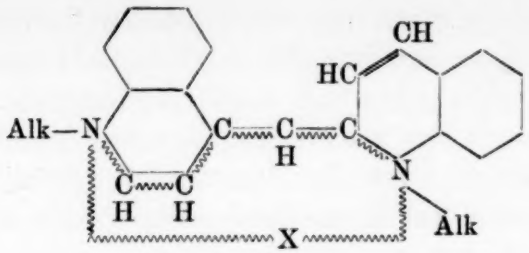
und Chinaldiniummethylperchlorat einen total anderen Anblick als die des einsäurigen Isocyaninperchlorats (vgl. Fig. 2 I u. II), während man auf Grund zahlreicher, später im Zusammenhang zu veröffentlichender Beobachtungen an „konjugiert-homologen", d. h. durch Mehrgehalt von streptostatisch konjugierten Vinylengruppen sich unterscheidenden Verbindungen eine weitgehende

Ähnlichkeit der Schaulinien dieser beiden Farbstoffe bei Annahme der offenen Struktur für das Isocyanin erwarten müßte. Überdies war auch schon bei der Herstellung der sauren Vergleichslösungen, wobei natürlich quantitativ gearbeitet werden mußte, aufgefallen, daß der Cinnamylidenfarbstoff doch ungleich mehr Säure zur Entfärbung verlangt, als das Isocyanin; und schließlich hat sich auch aus Untersuchungen, die von den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Leverkusen in dankenswerter Weise angestellt wurden, ergeben, daß die Benzylidenfarbstoffe (Formel IVa) als Sensibilisatoren nicht brauchbar sind, woraus man wohl schließen darf, daß dies auch bei den Dimethylaminocinnamylidenfarbstoffen der Fall sein würde.

So zeigen denn diese chemischen und spektroskopischen Befunde einwandfrei, daß die Isocyanine und die Dimethylaminocinnamylidenfarbstoffe nach verschiedenen Grundrissen aufgebaut sind, daß also die cyclische Formel Ia als der richtige Ausdruck für die ersteren gelten muß. Da bei den blauen Lepidincyaninen, die sich nur durch Mehrgehalt einer konjugierten Vinylengruppe von ihren roten Vettern unterscheiden, die Verhältnisse, wie qualitative Versuche zeigten, genau ebenso liegen, so ist gleichzeitig auch deren Konstitution zugunsten des Strukturbildes Ib entschieden.

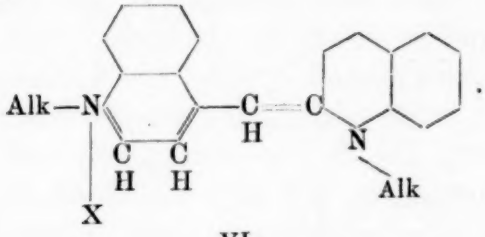
Selbstverständlich bedürfen diese Formeln im Sinne der modernen, mit Partialvalenzen arbeitenden Anschauungen noch einer feineren Ausgestaltung, die sich etwa durch das Bild V für das Isocyanin wiedergeben läßt, worin die geschlängelten Linien Beträge von Valenzabsättigung darstellen, die zwischen Null und dem Normalwert einer Wasserstoffvalenz schwanken können, und für die außerdem die Beziehung gilt, daß die Summe von je zwei derartigen Teilvalenzen an einem und demselben Atom stets einer Wasserstoff- (oder Chlor-)valenz gleichkommt.[1])

[1]) Derartige Formulierungen sind auf der Grundlage der A. Wernerschen, von Kauffmann ausgebauten Anschauungen zuerst von dem leider auf dem Felde der Ehre gebliebenen K. Gebhard (dies. Journ. 84, 561), dann auch von dem einen von uns (dies. Journ. 88, 208) angewandt worden.



V

Der Vorzug dieses Symbols besteht einerseits darin, daß es den „merichinoiden“ [1]) Zustand, der charakteristisch für jeden wirklichen Farbstoff ist, andeutet, andererseits darin, daß es außer der bisher immer für die Isocyanine benutzten Formel I auch die zweite mögliche Grenzformel VI als Sonderfall umschließt:



VI

Zwar meint A. Kaufmann [2]), es komme infolge der von ihm konstatierten pyrogenen Abspaltung von Jodäthyl aus dem durch Umsetzung des 2-Phenylchinolinjodmethylats mit Chinaldiniumäthyljodid gebildeten Farbstoff nur die Formel Ia in Frage; die kürzlich im Chem. Zentralbl. [3]) referierten Befunde der englischen Forscher Mills und Wishart, welche sich neuerdings mit den Cyaninen befaßt und durch oxydativen Abbau die Ringstruktur dieser Farbstoffe ebenfalls erhärtet haben, sprachen jedoch mit gleicher Beweiskraft für die tautomere Formel VI. Die Wahrheit liegt also tatsächlich in der Mitte, d. h. das Anion hat, wie dies in der Nebenvalenzformel V zum Ausdruck kommt, Beziehungen zu den beiden Stickstoffatomen. Welchen von den zwei Grenzzuständen sich

[1]) Die Beziehungen des Anions zu den p-ständigen C-Atomen der beiden Benzolkerne, die von sehr wesentlichem Einfluß auf die Erzeugung der Farbe sind, sind in der Formel — um das Bild nicht zu unübersichtlich zu gestalten — vernachlässigt.

[2]) Ber. **45**, 1406 ff. (1912).

[3]) Chem. Zentralbl. **1920**, II, 413 (Journ. Chem. Soc. **117**, 579).

ein bestimmtes Cyanin mehr oder minder nähert, wird jeweils von den Substituenten, in zweiter Linie auch vom Anion abhängen.

Nachdem so die Ringformel für die Iso- und Lepidincyanine festgelegt worden ist, erübrigt es noch, die oben für die Kettenformel angeführten Gründe, mit Ausnahme des durch Vorstehendes bereits erledigten Grundes Nr. 2, einer kurzen Revision zu unterziehen.

ad 1. Bezüglich der Bildung der Cyanine könnte man zwar immer noch die von A. Kaufmann[1]) geäußerte Ansicht vertreten, daß sich an der Aldehydform der Chinolanole eine 1,4-Addition des Methylchinoliniumsalzes unter nachfolgender Ringschließung und Dehydrierung abspiele, auf Grund der von Vongerichten[2]) festgestellten Tatsache, daß die von n-Alkyl-α- oder -γ-methylchinolanolen derivierenden Anhydrobasen sich mit Chinoliniumsalzen unmittelbar in Cyanine umzusetzen vermögen, dürfte es indessen richtiger sein, den Vorgang als Analogon einer Diazokuppelung aufzufassen, wobei das quaternäre Chinoliniumsalz dem Diazoniumsalz, das aus jenem entstehende Chinolanol dem Syndiazohydrat, die „Isobase" einem in Orthostellung kuppelnden tertiären Amin entsprechen würde.[3]) So könnte man beispielsweise die Isocyaninbildung durch nachstehendes Schema veranschaulichen: (Siehe die folgende Seite!)

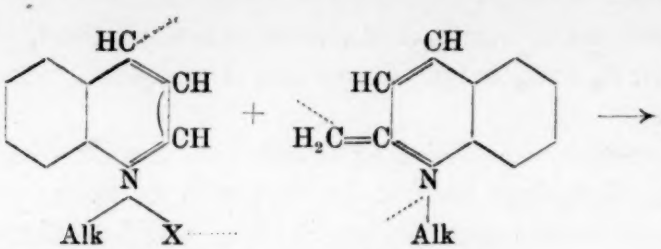
ad 3. Die sehr große Säureempfindlichkeit der Iso- und Lepidincyanine und die wesentlich geringere der Benzyliden- und Cinnamylidenfarbstoffe ist offenbar verschiedenartig zu deuten. Bei letzteren wird zweifellos die auxochrome Dimethylaminogruppe ausgeschaltet; da sie aber wegen der direkten Bindung an den Benzolkern in ihrer Basizität beeinträchtigt ist, wird die Hydrolyse zunächst noch eine Rolle spielen und nur durch viel überschüssige Säure praktisch völlig zurückgedrängt werden können, wozu, wie ein Versuch lehrte, in 0,004 n. alkoholischer Lösung etwa 20 Mol Salzsäure

---

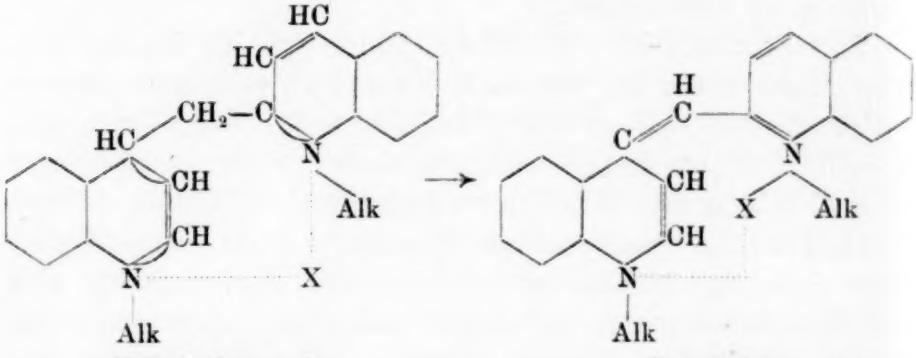
[1]) Ber. 45, 1408 (1912).

[2]) Ber. 44, 3060 (1911).

[3]) Diese Auffassung wird gestützt durch die von dem einen von uns (K.) gemachte Beobachtung, daß die Anhydrobasen der Chinolanole mit Diazoverbindungen zu kuppeln vermögen, worüber später ausführlicher berichtet werden wird.

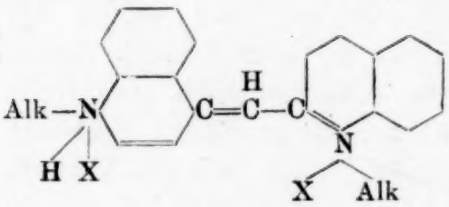


Chinoliniumsalz — Anhydrobase

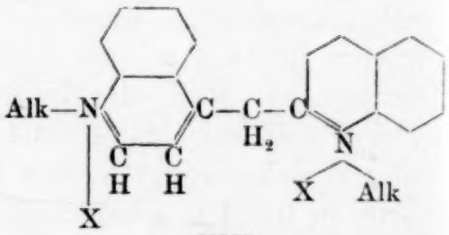


Dihydroisocyanin — Isocyanin

erforderlich sind. Die momentane Entfärbung der Chinocyanine durch bereits 1 Mol Mineralsäure wird man sonach nicht auf dieselbe Ursache zurückführen können. Denn wenn die sauren Salze etwa die Formel VII hätten, so wäre eher eine größere, als eine geringere hydrolytische Dissoziation vorauszusehen als bei den Cinnamylidenverbindungen. Die Säureadditionsprodukte der Cyanine müssen deshalb, wie dies auch A. Kaufmann[1]) bereits vermutet hat, als Dialkylatsalze von Dichinolylmethanen (z. B. der Formel VIII) aufgefaßt werden.



VII

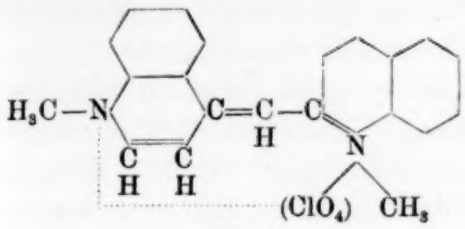


VIII

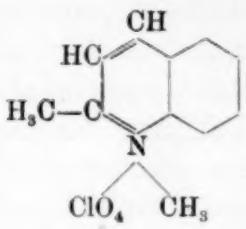
Die völlige Berechtigung dieser Annahme fällt ohne weiteres in die Augen, wenn man die Ultraviolettabsorptions-

[1]) Ber. **45**, 1408 (1912).

kurve des durch überschüssige Salzsäure entfärbten Isocyaninperchlorats IX

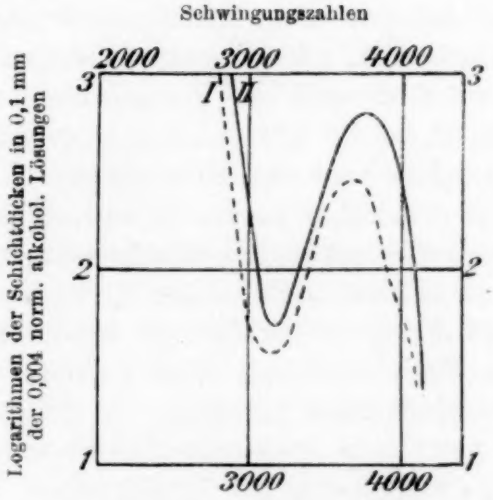


IX



X

vergleicht mit der des n-Methylchinaldiniumperchlorats (X) (vgl. Fig. 3). Beide Kurven sind einander sehr ähnlich. Die



I. – – – – – = durch HCl entfärbtes Methylisocyaninperchlorat.
II. ——— = Methylchinaldiniumperchlorat.

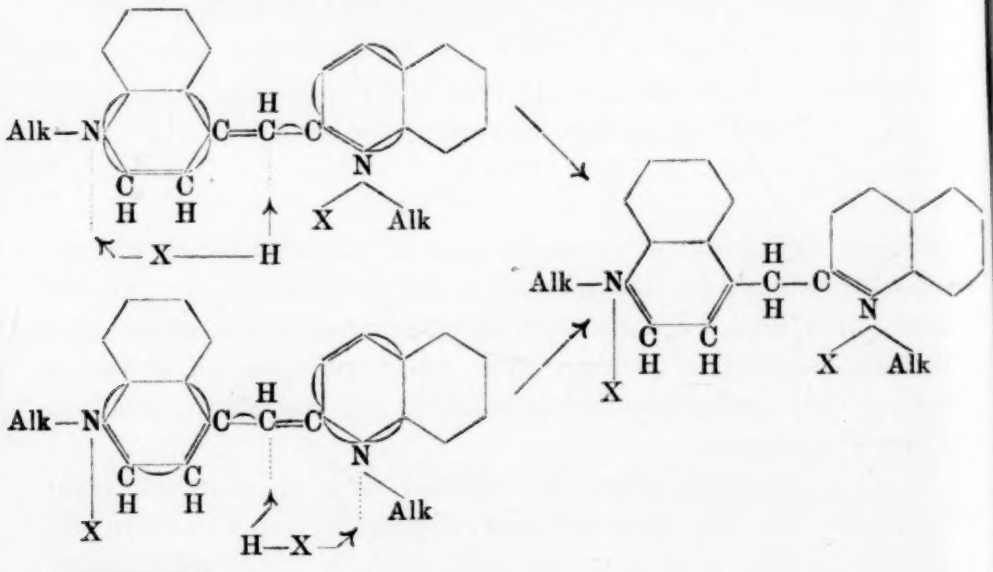
Fig. 3.

Maxima der Absorption stimmen fast genau überein, nur ist die „Persistenz" der Hauptbande etwas verschieden: Der Boden der Kurve liegt bei dem zwei Chinolinkerne enthaltenden entfärbten Isochinolin — wie dies von vornherein zu erwarten war — bei geringeren Schichtdicken, als bei dem einfachen Chinaldiniumsalz.

Den grundsätzlichen Unterschied, den die Cinnamylidenfarbstoffe bei der Säureaddition gegenüber den Cyaninen erkennen lassen, kann man demnach auch in die Worte prägen: „Bei jenen wird die eine auxochrome Aminogruppe außer

Gefecht gesetzt, bei diesen ein wesentlicher Bestandteil des Chromophors."

Ihre ungezwungene Erklärung findet diese auffallende Addition von Mineralsäuren an die Cyanine, wenn man sich — etwa durch ähnliche Überlegungen, wie sie Thiele[1]) für die Ableitung der Partialvalenzformel des Anthracens angestellt hat — darüber klar wird, daß das zwischen den Pyridinkernen stehende Methinkohlenstoffatom befähigt sein muß, unter Umständen Restaffinitäten zu betätigen. Seine beiden Nachbar-C-atome sind ja genötigt, an den unmittelbar, bzw. an den durch Vermittlung einer Vinylengruppe angeschweißten Benzolkern Valenzbeträge abzugeben, was zur Folge haben muß, daß seine eigene Affinität nicht mehr vollen Ausgleich nach beiden Seiten hin findet. An diesem Kohlenstoffatom kann sich also — zunächst wohl in Form einer sehr lockeren Additionsverbindung — die Säure anlagern. Andererseits ist klar, daß, je nachdem man den Grenzzustand I oder VI für das Cyanin der Betrachtung zugrunde legt, immer entweder an der einen oder der anderen cyclisch gebundenen Aminogruppe Restvalenz auftritt, welche das Anion jenes addierten Säuremoleküls zu binden bestrebt sein wird. Der Vorgang ist somit seinem Wesen nach mit einer 1,6- bzw. 1,4-Addition verwandt (vgl. nachstehendes Schema).



[1]) Ann. Chem. **306**, 141.

Vielleicht kann man aus dieser eigenartigen Säureanlagerung sogar noch einen viel allgemeineren Schluß ziehen, nämlich den, daß an den Gliedern der konjugierten chromophoren Kette eines wahren Farbstoffs abwechselnd positive und negative Restvalenzen durch die Wechselwirkung des Anions mit den am Ende der Kette befindlichen Atomen induziert werden, dergestalt, daß ungeradzahlige Kohlenstoffatome positiv, geradzahlige negativ werden.

ad 4. Die Frage, warum die mit den Cyaninen nahezu gleichkonstituierten Chinolin–Indolfarbstoffe (IIIa und b) sich gegen Säuren und Alkalien ganz anders verhalten — gegen erstere sind sie viel resistenter, mit letzteren bilden sie Pseudo- bzw. Anhydrobasen — behält nach wie vor ihre volle Berechtigung. Im Gange befindliche Untersuchungen werden hoffentlich Klarheit hierüber bringen. Vorläufig kann man nur vermuten, daß die Alkaliunechtheit dieser Farbstoffe darin begründet liegt, daß bei ihnen zwischen den beiden heterocyclischen Ringen im Gegensatz zu den Cyaninen zwei streptostatische, also leicht zugängliche Methingruppen vorhanden sind, von denen die eine, bei freier Koordinationsstelle, positive Restvalenz betätigen und demzufolge Hydroxylionen fixieren kann. Mit anderen Worten: Bei diesen Indolfarbstoffen vermag sich leicht die Pseudobase zu bilden, wodurch die Konjugation der beiden Benzolkerne unterbrochen wird, was dann zur Vernichtung der Farbe führt. Bei den Cyaninen dagegen finden die Hydroxylionen keinen so bequemen Ruhepunkt und müssen deshalb in der 2. Sphäre verharren, wo sie selbstverständlich im Wettbewerb mit den vorhandenen Säureanionen stehen. Daher die Alkaliechtheit der Cyanine.

ad 5. Der gegen die γ-Ringformel der Cyanine schwerstwiegende Einwand, daß es nach A. W. Hofmann echte Benzothiazolcyanine gäbe, ist durch die vorstehenden Erörterungen zunächst ebenfalls noch nicht beseitigt. Wir hatten deshalb als wichtigen Programmpunkt unserer Arbeit das nähere Studium dieser schwefelhaltigen Cyanine ins Auge gefaßt, haben aber nach kurzen, unten noch zu berührenden Vorversuchen darauf verzichtet, weil Otto Fischer[1]) gelegentlich seiner vorjährigen

[1]) Dies. Journ. [2] **98**, 204 (1919); **100**, 86 (1920).

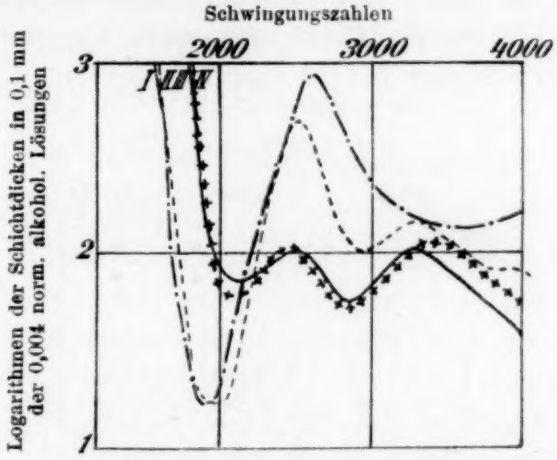
wertvollen Beiträge zur Chemie der Chinocyanine die Bearbeitung jener Thiazolfarbstoffe für sich und seine Mitarbeiter in Anspruch genommen hat und zu erwarten war, daß diese Fischerschen Untersuchungen an dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit nicht nur nichts ändern, sondern es aller Wahrscheinlichkeit nach stützen würden. Der genannte Forscher hat ja gezeigt, daß die Gruppe der Chinocyanine wesentlich vielgestaltiger ist, als man früher angenommen hat. Die A. W. Hofmannschen Farbstoffe können somit einer ganz anderen Untergruppe angehören. Gestützt wird diese Vermutung durch die Eigenschaften eines analog den Hofmannschen Angaben aus Benzothiazolmethylperchlorat und α-Methylbenzothiazolmethylperchlorat in alkoholischer Lösung mit Natronlauge — allerdings nur in sehr geringer Menge — gewonnenen gelbstichigroten Farbstoffe, der gegen Säuren viel unempfindlicher[1]), gegen Alkalien dagegen etwas weniger beständig ist als ein Isocyanin. Vielleicht muß man ihn in Rücksicht auf seinen Farbton in die Gruppe der „Pseudoisocyanine" (nach der Fischerschen Nomenklatur) einreihen. In die der „Pseudodicyanine", wie dies O. Fischer vermutet hat, dürfte er kaum gehören, weil er sonst blau sein und aus Methylbenzothiazolmethylperchlorat allein durch Formaldehyd und Alkali usw. entstehen müßte. Beides ist aber nicht der Fall.

Bei Gelegenheit der vorstehend geschilderten Untersuchungen ist außer den erwähnten noch eine ganze Reihe anderer Kondensationsprodukte von Dimethylamidobenz- und zimtaldehyden mit α- und γ-Methylcyclammoniumsalzen dargestellt worden. Ihre spektroskopische Untersuchung lieferte zwar für die Konstitutionsbestimmung der Cyanine kein neues Moment; die Absorptionskurven einiger dieser Farbstoffe seien aber doch hier mitgeteilt (vgl. die Fig. 4—6), weil sich aus ihnen einige bemerkenswerte, teilweise sogar allgemeineren Charakter tragende Schlüsse ziehen lassen, nämlich

1. daß die o-Dimethylamidoverbindungen in viel geringerem Grade wahre Farbstoffe sind als die p-Verbindungen, deren

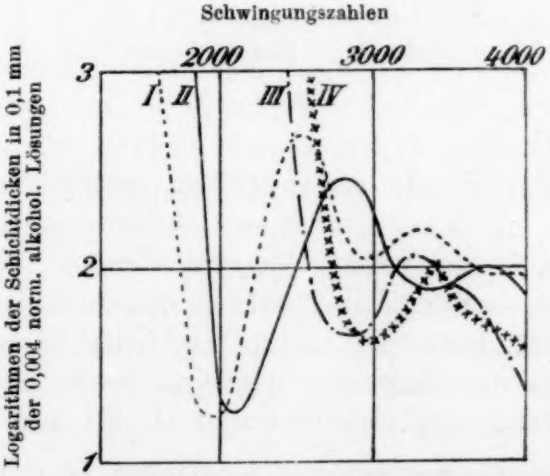
[1]) Er läßt sich z. B. aus kongosauer reagierenden Lösungen waschecht auf tannierte Baumwolle fixieren.

Absorptionskurve einen viel „selektiveren“ Charakter besitzt (vgl. **Fig. 4 I und III, II und IV**);



I. – – – – – = p-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat.
II. — · — · — = p-Dimethylaminobenzyliden-μ-methylbenzothiazolmethylperchlorat.
III. ——— = o-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat.
IV. + + + + + = o-Dimethylaminobenzyliden-μ-methylbenzothiazolmethylperchlorat.

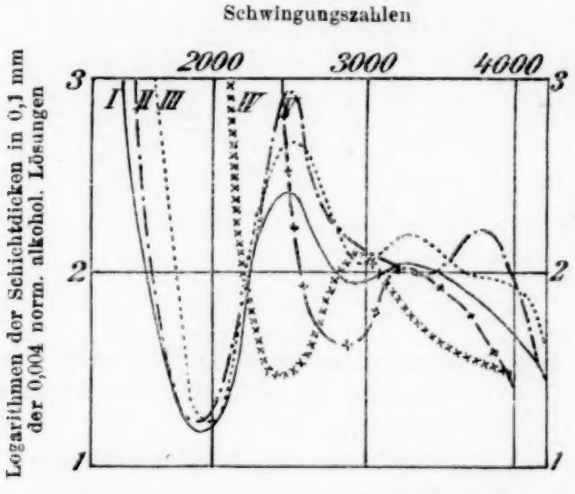
Fig 4.



I. – – – – – = p-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat.
II. ——— = p-Dimethylaminobenzyliden-α-methyl-α'-phenylpyridinmethylperchlorat.
III. — · — · — = I, entfärbt durch HCl.
IV. × × × × × = II, entfärbt durch HCl.

Fig. 5.

2. daß der Rest des α-Methyl-α'-phenylpyridins, bei welchem kein unmittelbarer Konnex des Stickstoffs mit dem Benzolkern besteht, an Stelle des Chinaldinrestes in einen solchen Farbstoff eingeführt, die Absorption stark hypsochrom beeinflußt (vgl. Fig. 5 I und II, III und IV);



I. ——— = p-Dimethylaminocinnamylidenchinaldinmethylperchlorat.
II. — · — · — = p-Dimethylaminobenzylidenlepidinmethylperchlorat.
III. · · · · · = p-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat.
IV. × × × × × = I, entfärbt durch überschüssige HCl.
V. − + − + − = III, entfärbt durch überschüssige HCl.

Fig. 6.

3. daß der Ersatz einer cyclisch gebundenen Vinylengruppe durch ein Schwefelatom — der bekanntlich zahlreiche physikalische Eigenschaften der betreffenden Verbindungen kaum berührt — auch den Charakter der Absorption nur unwesentlich verändert. Die Hauptbande ist höchstens etwas schmäler, und das Maximum nur ganz wenig nach längeren Wellen verschoben (vgl. Fig. 4 I und II, III und IV), und

4. daß eine streptostatisch eingefügte Vinylengruppe das Maximum der Hauptabsorption, ohne daß die Form der Kurve wesentlich geändert wird, nach längeren Wellen und geringeren Schichtdicken verschiebt. Dieser auxochrome Effekt ist seinem absoluten Betrage nach weitgehend von der Konstitution des betreffenden Substanzenpaares abhängig. Bei wirklichen Farb-

stoffen ist er geringer als bei Nichtfarbstoffen[1]) (vgl. Fig. 6 I und III, IV und V).

Experimenteller Teil.

A. Präparatives.

1. Ausgangsmaterialien.

Für die Darstellung der vorerwähnten Dimethylaminobenz- und cinnamylidenfarbstoffe wurden an Aldehyden benutzt: 1. käuflicher p-Dimethylaminobenzaldehyd, 2. o-Dimethylaminobenzaldehyd, dargestellt nach Bamberger[2]) aus Anthranil und 3. p-Dimethylaminozimtaldehyd, dessen Reindarstellung nach Möhlau und Adam[3]) unerwartet schwierig war. Die Kondensation des Dimethylaminobenzaldehyds mit Acetaldehyd wurde deshalb von Herrn W. Schramek eingehend studiert mit dem Ergebnis, daß eine sichere Vorschrift ermittelt wurde. Näheres hierüber, sowie über interessante Nebenprodukte der Reaktion wird später mitgeteilt werden. Hier sei nur erwähnt, daß reiner p-Dimethylaminobenzaldehyd tiefgelbe Blättchen vom Schmp. 141°, nicht 133°, wie in der Literatur angegeben ist, darstellt, und daß er sich im Vakuum der Quecksilberluftpumpe fast unzersetzt destillieren läßt.

o-Dimethylaminozimtaldehyd konnte, wie bereits erwähnt, bisher noch nicht in reinem Zustande gewonnen werden, da nur geringe Mengen des kostbaren o-Dimethylaminobenzaldehyds zur Verfügung standen, und die Umsetzung außerordentlich träge verlief.

Die als zweite Komponenten der Kondensationsprodukte benötigten Cyclammoniumsalze gelangten fast durchweg in Form der sehr leicht rein zu gewinnenden, gut krystallisierten Perchlorate zur Umsetzung. Ihre Darstellung erfolgte nach dem von dem einen von uns früher angegeben Verfahren.[4])

---

[1]) Auch bei mehreren anderen Gruppen von Substanzen ist dieser Effekt eingehend studiert worden. Hierüber wird — wie bereits S. 68 erwähnt — später zusammenfassend berichtet werden.

[2]) Ber. **37**, 972 (1904).

[3]) Z. f. Farbenchemie **1906**, 402.

[4]) Dies. Journ. [2] **85**, 520.

Auf diese Weise wurden außer dem bereits l. c. beschriebenen Chinaldinmethylperchlorat dargestellt:

1. das Lepidinmethylperchlorat (Schmp. 153°).

0,1379 g gaben 0,0763 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4NCl$:		Gefunden:
Cl	13,77	13,69 %. [1])

2. Das α-Methyl-α′-phenylpyridinmethylperchlorat (aus dem nach M. Scholtz[2]) durch innere Kondensation des Cinnamylidenacetoxims gewonnenen α-Methyl-α′-phenylpyridin; farblose Nadeln vom Schmp. 178°).

0,2276 g gaben 0,1154 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_4NCl$:		Gefunden:
Cl	12,51	12,54 %.

3. Das Benzothiazolmethylperchlorat (Schmp. 149°).[3])

0,1943 g gaben 0,1129 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_8O_4NSCl$:		Gefunden:
Cl	14,20	14,38 %.

4. Das μ-Methylbenzothiazolmethylperchlorat (Schmp. 126°).

0,2314 g gaben 0,1266 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4NSCl$:		Gefunden:
Cl	13,45	13,50 %.

2. Farbstoffe.

Die Darstellung erfolgte in fast allen Fällen durch mehrstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen der Komponenten in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Piperidin als Katalysator. Die Umsetzung vollzog sich besonders glatt mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, weniger gut mit der o-Verbindung; noch langsamer verlief sie mit p-Dimethylamidozimtaldehyd. Chinaldiniumsalze reagierten im allgemeinen wesentlich schneller als die Lepidiniumverbindungen. Die μ-Methylbenzothiazoliumsalze sowie das α-Methyl-α′-phenylpyridinmethylperchlorat ähnelten in bezug auf die Geschwindigkeit ihrer Umsetzung den ersteren. In einigen Fällen erwies

---

[1]) Die Aufschließung für die Halogenbestimmung erfolgte durchweg mittels der Sodaschmelze.

[2]) Ber. 28, 1727 (1895).

[3]) Diese drei Salze sind von Dipl.-Ing. R. Taud † dargestellt und analysiert worden.

sich Essigsäureanhydrid als ein noch besseres Kondensationsmittel als Piperidin.

p-Dimethylaminobenzyliden-chinaldinmethylperchlorat (Formel IVa).

Der Farbstoff bildet sich in ganz glatter Reaktion in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Piperidin. Er stellt, aus Eisessig krystallisiert, prächtig blauglänzende, rote Platten vom Schmp. 274° dar, welche tannierte Baumwolle fuchsinrot anfärben. Die wäßrige Lösung wird durch überschüssige Säure entfärbt, desgleichen durch ganz konzentrierte Natronlauge, wobei eine gelbe Farbbase entsteht.

0,1300 g gaben 0,0482 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_4N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	9,12	9,21 %.

Mit 1 Mol konzentrierter Überchlorsäure gibt der Farbstoff ein in schwach bräunlichen Nadeln krystallisierendes zweisäuriges Salz vom Schmp. 231°, das in Wasser aufgelöst zum größten Teil hydrolysiert wird.

0,1041 g gaben 0,0614 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_8N_2Cl_2$:		Gefunden:
Cl	14,52	14,58 %.

Das p-Dimethylaminobenzyliden-chinaldinäthyljodid wird analog erhalten, wenn man beispielsweise 5 g Chinaldinjodäthylat, 2,5 g Dimethylaminobenzaldehyd und 3 Tropfen Piperidin in 50 ccm Alkohol lös und ca. 1 Stunde kocht. Der Farbstoff krystallisiert dann in prächtig blauglänzenden Prismen aus, deren Schmp. bei 249° liegt.

0,1693 g gaben 0,0926 g AgJ.

Berechnet für $C_{21}H_{23}N_2J$:		Gefunden:
J	29,53	29,57 %.

p-Dimethylaminobenzyliden-lepidinmethylperchlorat. Dieser aus Nitrobenzol in prachtvoll grünschillernden Prismen vom Schmp. 233° krystallisierende Farbstoff zeigt sowohl in alkoholischer Lösung wie auf tannierter Baumwolle violette Färbung und verhält sich im übrigen fast genau so wie die vorerwähnten Verbindungen.

0,1186 g gaben 0,0444 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_4N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	9,12	9,25 %.

p-Dimethylaminobenzyliden-μ-methylbenzothiazolmethylperchlorat. Die Komponenten kondensieren sich bereits beim Zusammengeben der alkoholischen Lösungen in geringem Grade; vervollständigt wird die Umsetzung leicht durch etwas Piperidin. Man erhält schließlich rote verfilzte, blauschimmernde Nadeln vom Schmp. 245°. Die Färbung auf tannierter Baumwolle ist rot. Ausbeute ca. 60%.

0,1234 g gaben 0,0464 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_4N_2SCl$:		Gefunden:
Cl	8,99	9,27 %.

0,1020 g gaben 0,0636 g $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:
S	8,12	8,56 %.

p-Dimethylaminobenzyliden-α-methyl-α'-phenylpyridinmethylperchlorat. Das Reaktionsgemisch wird beim Erhitzen im Wasserbade tief gelb und scheidet beim Erkalten derbe, mit etwas Harz vermischte Krystalle aus, die durch Lösen in Alkohol, Ausfällen mit Äther und nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in gelbrote Nadeln vom Schmp. 189° übergehen. Ausbeute ca. 25%. Tannierte Baumwolle wird orange angefärbt.

0,064 g gaben 0,024 g AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{22}O_4N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	8,56	9,01 %.

o-Dimethylaminobenzyliden-chinaldinmethylperchlorat (Formel IV b).

Die Umsetzung wird ähnlich wie bei der p-Verbindung durchgeführt, verläuft aber insofern viel weniger glatt, als Harze entstehen, von denen der gebildete Farbstoff nur durch mehrfaches Umkrystallisieren aus heißem Wasser zu befreien ist. Er wird in etwa 50 prozent. Ausbeute in Gestalt roter Nadeln vom Schmp. 186° erhalten. Die Färbung auf tannierter Baumwolle ist gelbrot. Die Farbkraft ist wesentlich geringer als bei der p-Verbindung.

0,1083 g gaben 0,041 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_4N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	9,12	9,36 %.

o-Dimethylaminobenzyliden-μ-methylbenzothiazolmethylperchlorat. Bei der Darstellung des Farbstoffs zeigen sich ganz ähnliche Erscheinungen wie im vorhergehenden Falle. Man erhält auch hier durch häufiges Umkrystallisieren aus Wasser die Substanz schließlich ganz rein in Gestalt roter Blättchen vom Schmp. 184°, die in Lösungen wie auf tannierter Pflanzenfaser gelbroten Farbton aufweisen.

0,1173 g gaben 0,0432 g AgCl.
0,1215 g gaben 0,0758 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_4N_2SCl$:		Gefunden:
Cl	8,99	9,10 %
S	8,12	8,57 „ .

p-Dimethylaminocinnamyliden-chinaldinmethylperchlorat. Erhitzt man äquimolekulare Mengen p-Dimethylaminozimtaldehyd und Chinaldinmethylperchlorat in alkoholischer Lösung bei Gegenwart

von Piperidin, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Komponenten so gering, daß die Bildung des roten Cyanins, welches aus Chinaldiniumsalzen mit Alkalien allein entsteht — es ist nach O. Fischer[1]) das einfachste Pseudoisocyanin — in den Vordergrund rückt. Man tut daher in diesem Falle besser, Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel zu nehmen. Kocht man z. B. 0,3 g des erwähnten Aldehyds mit 0,44 g des Chinaldiniumsalzes in etwa 20 ccm Essigsäureanhydrid, so scheiden sich nach einiger Zeit prachtvoll grünglänzende Krystalle aus, die mit Äther gewaschen gleich ganz rein sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 243°. Die Ausbeute beträgt ca. 35%. Die alkoholischen Lösungen, wie auch die Ausfärbung auf tannierter Baumwolle sind violettblau.

0,0647 g gaben 0,0232 g AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{23}O_4N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	8,56	8,85 %.

p-Dimethylaminocinnamyliden-μ-methylbenzothiazolmethylperchlorat. Die Darstellung kann mit Piperidin oder besser mit Essigsäureanhydrid erfolgen. Man erhält grünlich schillernde Kryställchen, die sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe lösen. Schmp. 244°. Die Ausfärbung auf tannierter Baumwolle ist ebenfalls blauviolett.

0,087 g gaben 0,0302 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{21}O_4N_2SCl$:		Gefunden:
Cl	8,42	8,57 %.

Methylisocyaninperchlorat (Formel IX). Der Farbstoff wurde analog der für das Äthylrot von Miethe und Bock[2]) gegebenen Vorschrift dargestellt durch Umsetzung von 2 Mol Chinolin- und 1 Mol Chinaldinmethylperchlorat in alkoholischer Lösung mit 2 Mol Natriumhydroxyd. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhielt man ihn in Gestalt prächtig grünblau schimmernder, in Alkohol mit blaustichigroter Farbe löslicher Nädelchen, die schwer löslich in Pyridin und Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser sind und nach den Ergebnissen der Analyse $^1/_2$ Mol H_2O enthalten. Der Körper hat keinen scharfen Schmelzpunkt; er zersetzt sich oberhalb 210°. Er kann übrigens, wie die anderen Cyanine, auch so gewonnen werden, daß man das Gemenge der Chinolinium- und Chinaldiniumsalze in gleichen Mengen heißen Pyridins und Alkohols löst und nach Zusatz von 1 Mol Piperidin längere Zeit kocht, wobei er sich nach einiger Zeit ausscheidet. Die Ausbeute läßt jedoch bei diesem Verfahren zu wünschen übrig.

0,1023 g Farbstoff gaben nach dem Erhitzen auf 180° 0,0995 g Subst.
0,1002 g Farbstoff gaben 0,035 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{19}O_4N_2Cl$, $^1/_2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	2,21	2,75 %
Cl	8,70	8,64 „ .

[1]) Dies. Journ. [2] **100**, 186. [2]) Ber. **37**, 2008 (1909).

B. Spektroskopisches.

Die Ermittlung der oben wiedergegebenen Absorptionskurven geschah, soweit das sichtbare Spektrum in Betracht kam, mit dem Zeissschen Gitterspektroskop durch okulare Beobachtung, im ultravioletten Gebiet dagegen in der bereits früher[1]) von dem einen von uns mitgeteilten Weise unter Benutzung des sehr handlichen kleinen Ultraviolettspektrographen von Gehrcke und Reichenheim und des l. c. abgebildeten, von Zeiss konstruierten sehr praktischen Absorptionsgefäßes. Als Lichtquelle wurde eine Zeisssche Mikrobogenlampe mit Kohlenelektroden verwandt, von denen die Kathode mit einem Docht aus 3 Teilen gepulvertem Ferromolybdän, 1 Teil Molybdänoxyd, 1 Teil Holzkohlenpulver und etwas Borax nebst konzentriertem Wasserglas als Bindemittel versehen war. Als Plattenmaterial diente die Agfa-Chromo-Isorapidplatte, als Entwickler Orthol. Die Spektrogramme wurden mit 0,004 norm. Lösungen hergestellt und in der üblichen Weise in die logarithmischen Absorptionskurven umgewertet.

Nachschrift: Die vorliegende Arbeit lag bereits druckfertig vor, als ich durch das Chem. Zentralbl. **1921**, I, 28 Kenntnis von der neuesten Publikation von Mills und Evans über Cyaninfarbstoffe[2]) erhielt. Die beiden Forscher haben auf Grund ganz ähnlicher Überlegungen wie in der vorstehenden Mitteilung o-Aminocinnamylidenchinaldiniumsalze synthetisiert und gezeigt, daß sie sich nach verschiedenen Richtungen hin von den Isocyaninen unterscheiden. Damit ist noch ein neuer indirekter Beweis für die cyclische Struktur dieser Farbstoffe erbracht. W. König.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 88, 224.
[2]) Journ. Chem. Soc. 117, 1035.